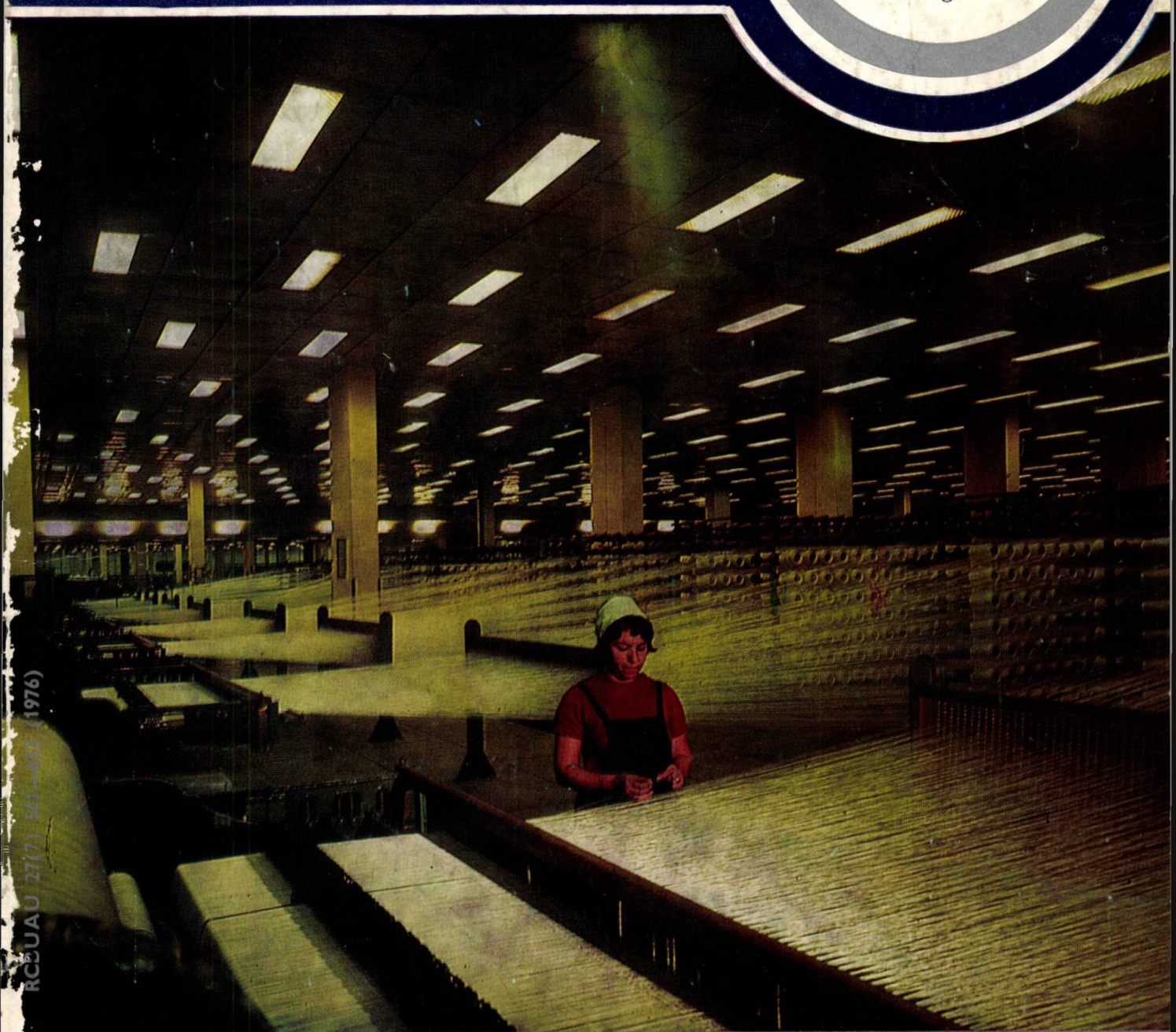
E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

iulie 1976
vol. 27
7
pag. 561-652



RCEUAU 27(7) 561-652 (1976)

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTIDIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

GEROVITAL H ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA U ®, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, MICROTABLETS FOR ANTIBIOGRAMS, STREVITAL

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

16, Republicii Bvd; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185

P.O.B.: 525; Cables: CHIMIMPORTEXPORT ◇ Bucharest — ROMANIA

FRANCISC M. ALBERT
CONSTANTIN BORNAZ
SAVU G. IONESCU

Sinteza unor 1-alchil-3,5-*bis* (*p*-dialchilaminobenziliden)-4-piperidone. Date spectrale în vizibil, în IR și în RMN

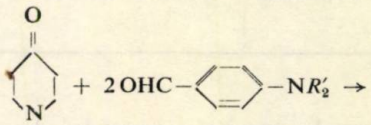
D.C.547.824.07:535.31

The condensation of some 1-alkyl-4-piperidones with *p*-dialkylamino-benzaldehides has been performed. The synthetized compounds have been studied by means of the IR and RMN spectra. The indicator properties of these compounds have been rendered obvious by means of the visible spectra and the determination of the dissociation constants by a spectrophotometric method has been attempted.

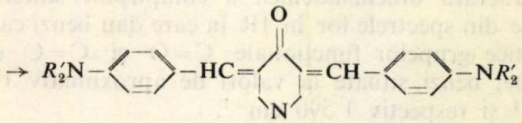
În continuarea unor cercetări privind reacția de condensare a 1-alchil-4-piperidonelor cu unele aldehide aromatice [1], reacție studiată de altfel și de alți autori [2—6], în lucrarea prezentă s-a efectuat condensarea 1-*terț*-butil- și 1-ciclohexil-4-piperidonei cu *p*-dimetilamino- și *p*-dietilamino-benzaldehidă. Acești compuși au fost sintetizați în vederea studierii lor cu ajutorul spectrelor în vizibil, IR și RMN.

1-*terț*-Butil- și 1-ciclohexil-4-piperidonele au fost obținute prin β-adiția aminelor primare respective la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N,N-bis(β-carbetoxietil)-R-aminelor respective [7, 8].

Condensarea 1-alchil-4-piperidonei cu *p*-aminobenzaldehidele N,N-disubstituite a fost efectuată în mediu de etanol absolut și în prezența catalitică a etoxidului de sodiu, conform schemei:



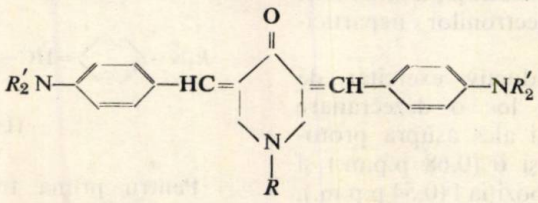
I II



III

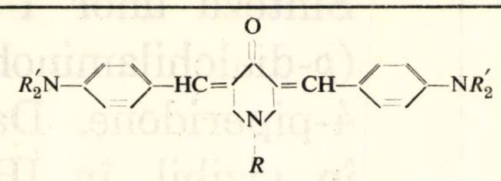
în care: R = *terț*-butil; ciclohexil
R' = Me; Et.

Tabelul 1



Nr. crt.	*R*	*R'*	Culoare	Randament %	Solvent recristalizat	p.t., °C.	N %		Halocromie cu H_2SO_4 conc.
							calculat	găsit	
1	C_6H_{11}	CH_3	galben orange	84,8	hexan-benzen	199	9,48	9,55	orange
2	C_6H_{11}	C_2H_5	galben orange	87,6	hexan-benzen	213—214	8,46	8,61	orange
3	*terț*-Butil	CH_3	galben orange	89,3	etanol	251	10,07	10,23	orange
4	*terț*-Butil	C_2H_5	galben orange	91,0	etanol	172—173	8,88	8,80	orange

Tabelul 2



Nr. crt.	R	R'	Multiplicitate, δ (p.p.m.) și J(c.p.s.)					Solvent
			$H_2C_{(2,6)}$	$HC=C_{(3,5)}$	$H_{(Ar)}$	R	R'	
1	C_6H_{11}	CH_3	S = 3,90	S = 7,70	d = 7,45 J=8,7 d = 7,76 J=8,7	m = 2,28 – 2,82	S = 3,20	$CDCl_3$
2	C_6H_{11}	C_2H_5	S = 4,05	S = 7,84	d = 7,47 J=8,7 d = 7,79 J=8,7	m = 2,22 – 2,85	c = 3,45 J=7,33 t = 1,22 J=7,33	$CDCl_3$
3	C_6H_{11}	C_2H_5	S = 4,73	S = 8,15	d = 6,80 J=8,7 d = 7,45 J=8,7	m = 2,71 – 3,31	c = 3,48 J=7,33 t = 1,24 J=7,33	$CDCl_3$ + $TFAd_1$
4	*terț*-Butil	CH_3	S = 3,90	S = 7,66	d = 7,34 J=8,7 d = 6,69 J=8,7	S = 1,12	S = 3,20	$CDCl_3$
5	*terț*-Butil	C_2H_5	S = 3,89	S = 7,66	d = 7,34 J=8,7 d = 6,68 J=8,7	S = 1,12	c = 3,38 J=7 t = 1,18 J=7	$CDCl_3$

Randamentele reacției, punctele de topire ale compușilor obținuți, solvenții de purificare și analizele de azot, sînt consemnate în tabelul 1.

Structura dibenzilidenică a compușilor sintetizați reiese din spectrele lor în IR în care dau benzi caracteristice grupelor funcționale C=O și C=C conjugate, benzi situate la valori de aproximativ 1 660 cm^{-1} și respectiv 1 590 cm^{-1}.

În tabelul 2, sînt consemnate deplasările chimice și constantele de cuplare ale protonilor compușilor sintetizați.

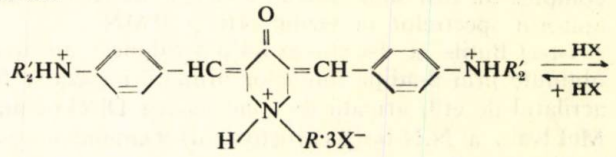
În cazul 1-ciclohexil-(*p*-dietilaminobenziliden)-4-piperidonei s-a procedat la tratarea acesteia cu acid trifluoracetic deuterat ($TFAd_1$), în scopul protonării la atomul de azot din ciclul piperidonic, precum și la atomii de azot ai grupării aminice substituite, legați de ciclul benzenic și, în consecință, a eliminării efectelor datorate prezenței electronilor neparticipanți ai acestor atomi.

Astfel, datorită efectului inductiv exercitat de grupele amoniu cuaternar, are loc o dezecranare puternică care se manifestă mai ales asupra protonilor metilenici din pozițiile 2 și 6 (0,68 p.p.m.) și asupra protonilor radicalului din poziția 1 (0,54 p.p.m.). Deplasările chimice ale protonilor aromatici sînt afectate de protonarea atomilor de azot legați de nucleul benzenic cu o creștere de 0,32 p.p.m, iar protonii olefinici cu 0,31 p.p.m.

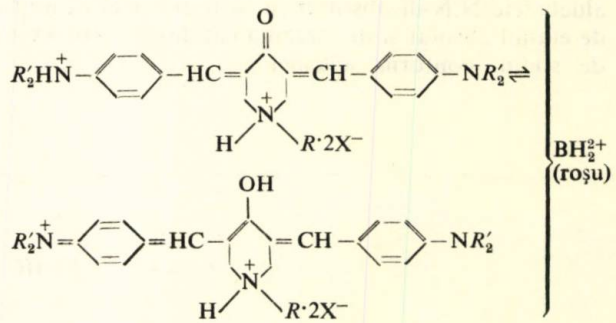
Compușii de condensare ai 1-alchil-4-piperidonelor cu *p*-dimetilamino- și *p*-dietilaminobenzaldehidă sînt colorați diferit la diferite valori ale *p*H-ului, comportîndu-se deci ca indicatori; acest lucru permite ca determinarea constantelor de disociere să se facă printr-o metodă spectrofotometrică [9].

Compușii studiați (III), posedă în moleculă trei atomi de azot; în soluție, la diferite valori de *p*H, pot exista formele BH_3^{3+}, BH_2^{2+}, BH^+ și B, în acest caz putînd exista deci trei constante de disociere *K*.

S-a reușit evaluarea constantei de disociere numai pentru prima treaptă de deprotonare situată la *p*H-uri acide.



BH_3^{3+} (incolor)



BH_2^{2+} (roșu)

Pentru prima treaptă de deprotonare se poate scrie echilibrul:

$$BH_3^{3+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} BH_2^{2+} + H^+$$

Evaluarea lui K_1 s-a realizat printr-un procedeu spectrofotometric modificat, după F. Vlès [9].

Premisele stabilirii relației după care s-au evaluat constantele K_1 sînt:

1. În mediu sînt prezente doar două forme absorbante, BH_3^{3+} și BH_2^{2+}, suma concentrațiilor lor fiind în orice moment constantă și egală cu concentrația indicatorului.

2. Se respectă legea Lambert-Beer și aditivitatea absorbanților.

3. Coeficienţii de activitate ai celor două forme absorbante sînt egali.

Din relaţia de definiţie a lui K_1 şi din premisele 1, 2, 3, rezultă printr-un calcul simplu:

$$\lg \frac{k_i - k_{BH_2^{2+}} \cdot \varphi}{k_{BH_3^{3+}} \cdot \varphi - k_i} = p_aH - pH_1 \qquad (1)$$

unde: $k_{BH_3^{3+}}$, $k_{BH_2^{2+}}$, sînt absorbanţele molare ale formelor BH_3^{3+} şi BH_2^{2+} la maximul de absorbţie al lui BH_2^{2+};

k_i — absorbtivitatea oricăreia dintre specii la lungimea de undă caracteristică punctului izosbestic.

$$\varphi = \frac{A_i}{A} \qquad (2)$$

unde A şi A_i sînt absorbanţele amestecului celor două forme, la maximul de absorbţie al lui BH_2^{2+} şi respectiv la punctul izosbestic.

pK_1 şi p_aH au semnificaţiile cunoscute.

O transformare simplă duce la relaţia:

$$\lg \frac{A - A_{BH_2^{2+}}}{A_{BH_3^{3+}} - A} = p_aH - pK_1 \qquad (3)$$

unde $A_{BH_2^{2+}}$, $A_{BH_3^{3+}}$ sînt absorbanţele formelor pure la maximul de absorbţie al lui BH_2^{2+}.

Reprezentarea grafică a relaţiei (3) permite evaluarea lui pK_1 din tăietura pe axa absciselor a dreptei rezultate, $(p_aH)_0$:

$$pK_1 = (p_aH)_0 \qquad (4)$$

În figurile 1 şi 2 sînt prezentate, un spectru şi un grafic tip, al determinării pK_1 privind 1-*terţ*-Bu-3,5-bis (*p*-dietil-aminobenziliden)-4-piperidona.

În tabelul 3, sînt prezentate valorile pK_1 pentru compuşii studiaţi.

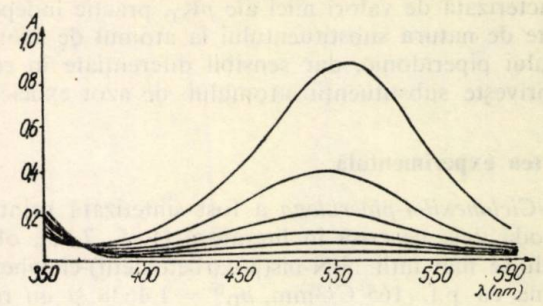


Fig. 1.

1-terţ-Bu-3,5-bis (p-dietilamina-benziliden)-4-piperidonă 8 mg/l

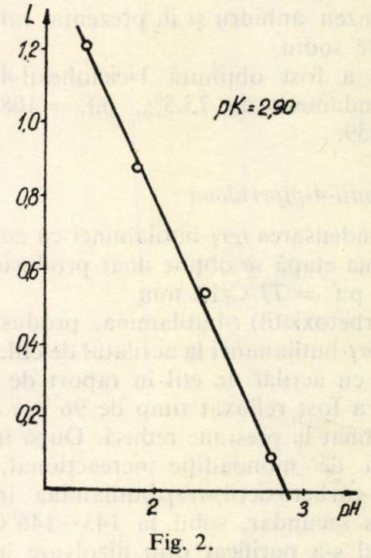
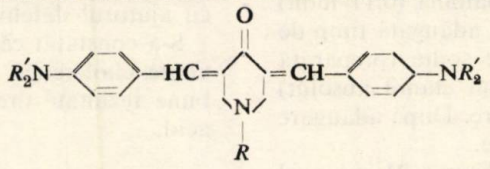


Fig. 2.

1-terţ-Bu-3,5-bis (p-dietilamina-benziliden)-4-piperidonă

Tabelul 3

VALORILE *pKa* ALE COMPUŞILOR III_{1-6} la 25°C



III_1 *) R' = Me, R = alil

III_2 R' = Me, R = *terţ*-Bu

III_3 R' = Me, R = ciclohexil

III_4 *) R' = Et, R = alil

III_5 R' = Et, R = *terţ*-Bu

III_6 R' = Et, R = ciclohexil

Determinarea	*pKa*					
	III_1	III_2	III_3	III_4	III_6	III
1	1,88	1,72	2,01	2,30	2,90	2,70
2	1,90	1,75	2,03	2,36	2,85	2,76
3	1,92	1,78	1,98	2,28	2,89	2,68
4	1,87	1,73	1,96	2,32	2,92	2,75
5	1,89	1,80	2,02	2,34	2,87	2,79
Media	1,89 ± 0,02	1,76 ± 0,03	2,00 ± 0,02	2,32 ± 0,02	2,89 ± 0,02	2,74 ± 0,04

* Compuşi sintetizaţi de N. Bărbulescu, C. Bornaz şi C. Greff [1].

Se observă că prima treaptă de deprotonare este caracterizată de valori mici ale pK_1, practic independente de natura substituentului la atomul de azot al ciclului piperidonic, dar sensibil diferențiate în ceea ce privește substituenții atomului de azot exociclic.

Partea experimentală

1-Ciclohexil-4-piperidona a fost sintetizată printr-o metodă deja descrisă în literatură [1, 5, 7, 8], obținîndu-se mai întîi N,N-bis(β-carbetoxietil)-ciclohexilamina cu p.f. 165°C/3mm, $n_D^{20} = 1{,}4638$ și un randament de 70%.

N,N-bis(β-carbetoxietil)-ciclohexilamina a fost supusă apoi reacției de ciclizare Dieckmann-Mc Elvain în solvent benzen anhidru și în prezența catalitică a etoxidului de sodiu.

În final a fost obținută 1-ciclohexil-4-piperidona cu un randament de 75,5%, p.f. = 108°C/2mm și $n_D^{20} = 1{,}4959$.

1-terț-Butil-4-piperidona

Prin condensarea *terț*-butilaminei cu acrilat de etil [7], în prima etapă se obține doar produsul de monoadiției cu p.f. = 77°C/12 mm.

N-(β-carbetoxietil)-*t*-butilamina, produs de monoadiție al *terț*-butilaminei la acrilatul de etil, a fost apoi amestecat cu acrilat de etil în raport de 1:1,2 moli, amestecul a fost refluxat timp de 96 ore și apoi distilat fracționat la presiune redusă. După îndepărtarea produsului de monoadiție nereacționat, a distilat N,N-bis(β-carbetoxietil)-*terț*-butilamina împreună cu un produs secundar, solid, la 143—146°C/2,5mm.

Produsul s-a purificat prin dizolvare în eter, spălarea soluției eterice cu apă, uscare pe Na_2SO_4 anhidru și distilare.

S-a obținut o fracțiune cu p.f. = 124—126°C/0,5 mm; Randament 27%.

N,N-bis(β-carbetoxietil)-*terț*-butilamina (0,11 moli) în benzen anhidru (250 ml), a fost adăugată timp de 3 ore la o suspensie de etoxid de sodiu (preparată din 7,3 g hidrură de sodiu și 2 ml etanol absolut) în 800 ml benzen anhidru, la fierbere. După adăugare s-a continuat refluxarea încă 3 ore.

La acest amestec răcit, s-au adăugat 21 ml acid acetic glacial și 60 ml apă. Faza apoasă a fost reținută iar faza benzenică s-a extras cu HCl 6N (4×80 ml). Faza apoasă și extractul acid, reunite, au fost încălzite pe baie de apă, la fierbere, timp de 8 ore.

Soluția s-a alcalinizat cu carbonat de sodiu și extras cu eter (4×100 ml) iar apoi cu cloroform (3×100 ml).

Extractele reunite au fost uscate pe sulfat de sodiu anhidru.

După îndepărtarea solventului, reziduul lichid se distilă fracționat rezultînd 1-*terț*-butil-4-piperidona cu p.f. 82—84°C/7 mm și un randament de 52% față de diester.

3. *Condensarea 1-terț-butil- și 1-ciclohexil-4-piperidonei cu p-dimetil- și p-dietilaminobenzaldehidă* s-a efectuat în soluție concentrată de etanol absolut și în prezența catalitică a etoxidului de sodiu, obținîndu-se compușii specificați și caracterizați în tabelul 1; metoda de obținere a fost deja descrisă în literatură [1].

4. *Spectrele de absorbție* ale soluțiilor de indicatori au fost obținute cu un spectrofotometru S.P. 800, pentru ultraviolet și vizibil, cu înregistrare automată. Probele au fost termostatate la 25°C(± 0,1), chiar în incinta de măsurare prin intermediul unui ultratermostat. Domeniul spectral a fost 650—325 nm.

Soluțiile de indicator (circa 20 mg/l) au fost executate într-un amestec 50% CH_3OH/H_2O în care acesta este solubil chiar la $p_aH \sim 8$.

Valori p_aH cuprinse între 0,5 și 4,00 au fost realizate în soluții-tampon de HCl, KCl, K_2HPO_4 în același solvent în care concentrația indicatorului a fost aproximativ 8 mg/l sau 4 mg/l, după parcursul optic (L) utilizat, 10 nm și respectiv 20 nm. S-a lucrat la concentrații de KCl de ~ 0,5 m, asigurînd practic constanța tăriei ionice a soluțiilor, astfel încît se poate accepta egalitatea coeficienților de activitate a celor două forme ale indicatorului.

Măsurarea p_aH-urilor soluțiilor-tampon de indicator s-a executat cu un *p*H-metru Radiometer calibrat pentru determinările în solvenți micști cu soluții-tampon ftalat acid de potasiu și clorură de potasiu, conform procedeelor recomandate de literatură [10, 11].

Concluzii

În concluzie, în lucrarea de față se prezintă obținerea unor compuși din clasa 1-alchil-3,5-bis(*p*-dialchilamino-benziliden)-4-piperidonelor și studiul lor cu ajutorul datelor spectrale în IR, RMN și vizibil.

S-a constatat că produșii menționați, prezintă activitate choleretică și, de asemenea, pot fi utilizați cu bune rezultate drept indicatori de *p*H pentru mediu acid.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C., Rev. Chim. 23, 6, 1972.
2. Ruzika, L. și Fornasir, V., Helv. Chim. Acta, 3, 1920, p. 1806.
3. Howton, R. D. J. Org. Chem., 10, 1945, p. 279.
4. McElvain, S. M. și McMahon, R. E., J. Amer. Chem. Soc., 71 1949, p. 901.
5. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. Chim. 17, 1966, p. 202.
6. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. Chim. 21, 1970, p. 75.
7. Robinson, B. J. și Thomas, J. M., J. Amer. Chem. Soc., 3, 1965, p. 2270.
8. McElvain, S. M. și Parker, P. H., J. Amer. Chem. Soc. 77, 1955, p. 492.
9. Vlès, F., Compt. Rend., 180, 1925, p. 584.
10. Popa, Gr., Enea, O., Luca, C., Rev. Roumaine Chim. 11, 1966, p. 755.
11. Popa, Gr., Luca, C., Enea, O., Z. phys. Chem. 230, 1965, p. 262.

FLORIAN URSEANU
PAUL CONSTANTIN
VERONICA ZDRENȚU

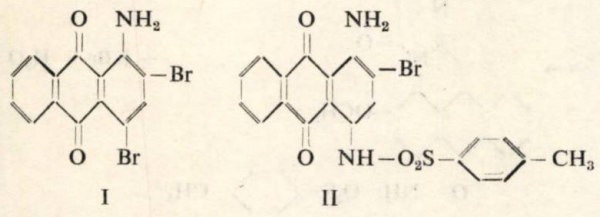
Sinteze de noi coloranți de dispersie cu structură antrapirimidinică și dibenzoizochinolinchinazolinică

D.C. 667.212.07

Syntheses of new dispersion dyes with anthra [1,9-de] pyrimidine-7-onic and dibenzo [f, i, j] isoquinoline [2,3-b] quinazolin-5,10-dionic structure obtained on basis of 1-amino-2,4-dibromanthraquinone and 1-amino-2-brome-4(4′-tolylsulphonyl)amino-anthraquinone are presented as well as the results of the spectral analysis of the products obtained and those of the tinctorial analysis with dyed samples.

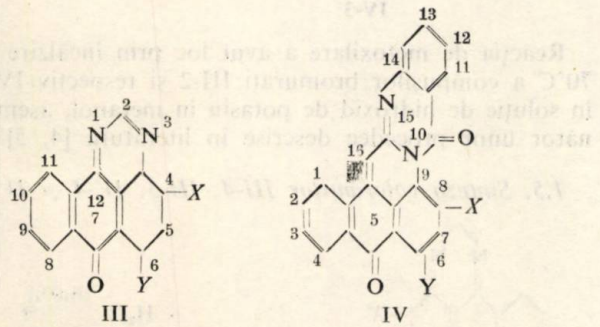
Înscriindu-se pe linia preocupărilor actuale privind realizarea de coloranți de dispersie pentru fibre sintetice, această lucrare prezintă rezultatele obținute în acest sens utilizînd ca materie primă 1-amino-2,4-dibromantrachinona I [1] și derivatul acesteia, 1-amino-2-brom-4-(4′-tolilsulfonil)aminoantrachinona II.

Coloranții noi sintetizați posedă structură antra [1,9-de]pirimidin-7-onică III și dibenzo[f,ij]izochinolin[2,3-b]chinazolin-5,10-dionică și sînt prezentați în tabelul 1.



I

II



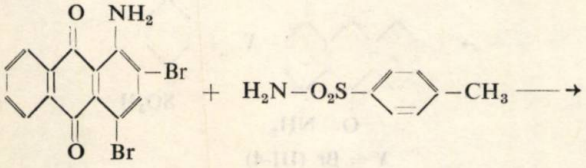
III

IV

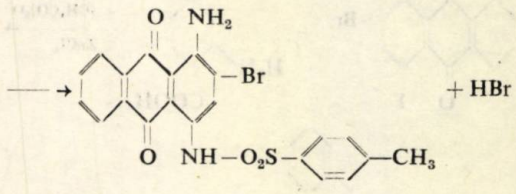
în care X = Br, OCH_3 și Y = Br, $HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$, NH_2.

1. Sinteza coloranților

1.1. Sinteza 1-amino-2-brom-4-(4′-tolilsulfonil) amino-antrachinonei (II)



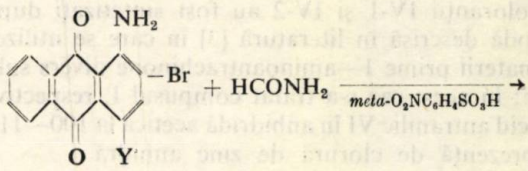
I V

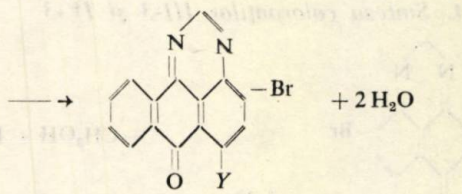


II

Condensarea 1-amino-2,4-dibromantrachinonei I cu 4-toluensulfonamida V, a avut loc prin încălzirea acestora în N,N-dimetilformamidă la 155°C, în prezență de praf de cupru, acetat de cupru și sulfat de cupru drept catalizatori, obținîndu-se astfel 1-amino-2-brom-4-(4′-tolilsulfonil)aminoantrachinona II.

1.2. Sinteza coloranților antrapirimidinonici III-1 și III-2





Y = Br (I) Y = Br (III−1)
Y = $HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$ (II) Y = $HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$ (III-2)

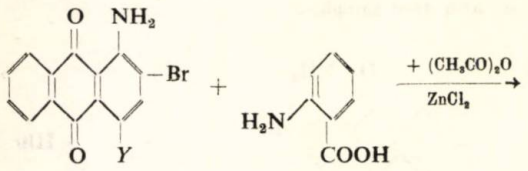
Coloranții III-1 și III-2 au fost sintetizați după o metodă cunoscută în literatură [2] pentru produși cu structură asemănătoare și anume prin tratarea compusului I, respectiv II, cu formamidă, în prezență de acid 3-nitrobenzensulfonic; reacția a avut loc prin încălzire la 193°C, în exces de formamidă ca solvent.

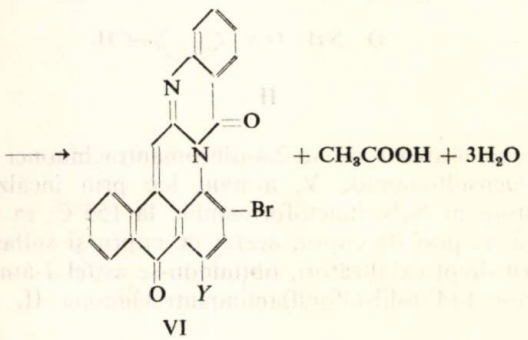
Tabelul 1

COLORANȚI ANTRAPIRIMIDINONICI ȘI DIBENZOIZOCHINOLINCHINAZOLINONICI SINTETIZAȚI

Materia primă	Colorant III	Materia primă	Colorant IV
I	III-1 : $X = Y = Br$	I	IV-1 : $X = Y = Br$
II	III-2 : $X = Br$, $Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$	II	IV-2 : $X = Br$, $Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$
III-2	III-3 : $X = OCH_3$, $Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$,	IV-2	IV-3 : $X = OCH_3$, $Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$
III-2	III-4 : $X = Br$, $Y = NH_2$	IV-2	IV-4 : $X = Br$, $Y = NH_2$
III-3	III-5 : $X = OCH_3$, $Y = NH_2$	IV-3	IV-5 : $X = OCH_3$, $Y = NH_2$

1.3. Sinteza coloranților dibenzoizochinolinchinazolinonici IV-1 și IV-2





+ CH_3COOH + $3H_2O$

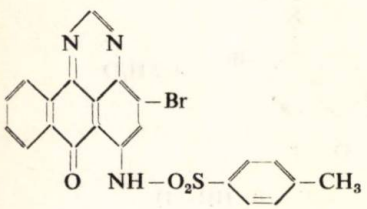
VI

$Y = Br$ (I) $Y = Br$ (IV−1)

$Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$ (II) $Y = HNO_2S(p)C_6H_4CH_3$ (IV−2)

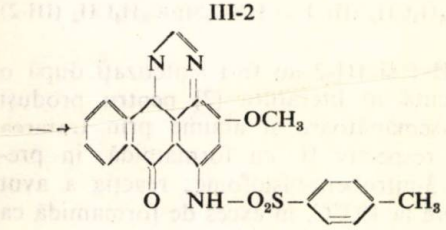
Coloranții IV-1 și IV-2 au fost sintetizați după o metodă descrisă în literatură [3] în care se utilizează ca materii prime 1—aminoantrachinone divers substituite; în acest caz s-a tratat compusul I, respectiv II, cu acid antranilic VI în anhidridă acetică la 100—110°C în prezență de clorură de zinc anhidră.

1.4. Sinteza coloranților III-3 și IV-3



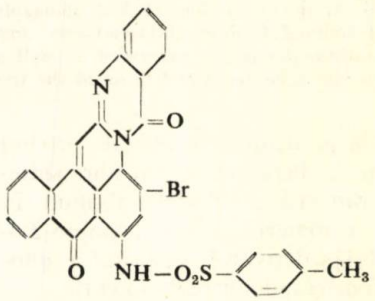
+ CH_3OH + KOH ⟶

III-2



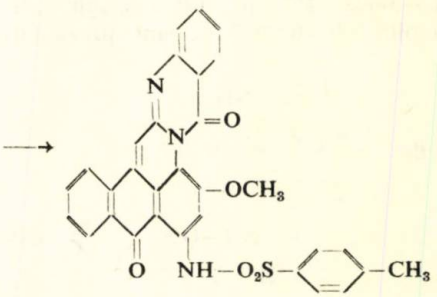
+ KBr + H_2O

III-3



+ CH_3OH + KOH ⟶

IV-2

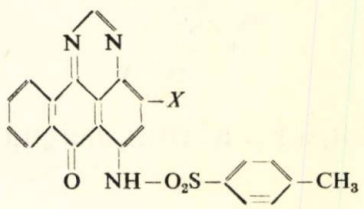


+ KBr + H_2O

IV-3

Reacția de metoxilare a avut loc prin încălzire la 70°C a compușilor bromurați III-2 și respectiv IV-2 în soluție de hidroxid de potasiu în metanol, asemănător unor procedee descrise în literatură [4, 5].

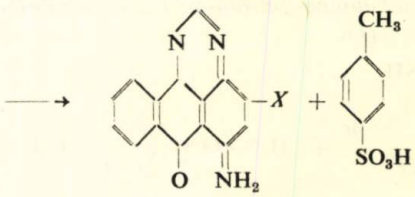
1.5. Sinteza coloranților III-4, III-5, IV-4 și IV-5



+ H_2O $\xrightarrow{(H_2SO_4)}$

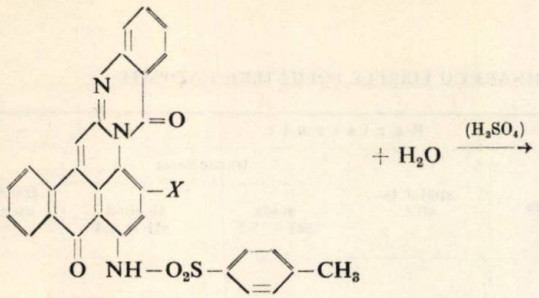
$X = Br$ (III-2)

$X = OCH_3$ (III-3)

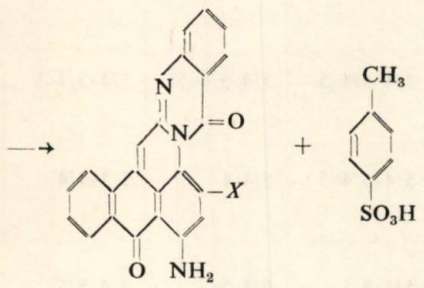


$X = Br$ (III-4)

$X = OCH_3$ (III-5)



X = Br (IV–2)
X = PCH_3 (IV–3)



X = Br (IV—4)
X = OCH_3 (IV—5)

Hidroliza compușilor sulfonamidici III-2, III-3, IV-2 și IV-3, pentru transformare în coloranții aminici corespunzători III-4, III-5, IV-4 și IV-5, s-a efectuat prin încălzire la 50°C în acid sulfuric concentrat urmată de descompunerea masei de reacție pe gheață, după un exemplu similar descris în literatură [6].

2. Partea experimentală

2.1. Un amestec format din 7,62 g (20 mmoli) 1-amino-2,4-dibromantrachinonă I, 3,5 g (20,46 mmoli) 4-toluensulfonamidă V, 0,1 g cupru pulbere, 0,06 g $(CH_3COO)_2.CuH_2O$ și 0,04 g $CuSO_4$ în 50 ml N,N-dimetilformamidă se încălzește la 155°C timp de 8 ore; culoarea masei de reacție se transformă treptat din roșie în violacee.

Notă: transformarea compusului I în produsul II se controlează cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3 în sistem ascendent, folosind drept solvent N,N-dimentilformamida, iar ca eluent (E) un amestec format din 47 vol. $CHCl_3$, 47 vol. CH_3COOH și 6 vol. apă; hîrtia cromatografică se impregnează în prealabil cu soluția 10% de 1-bromnaftalină în etanol.

La sfîrșitul reacției de condensare se răcește amestecul la 20°C, se toarnă peste 500 ml apă, se filtrează precipitatul format, se spală cu 100 ml apă și se usucă la 70—80°C obținîndu-se 9 g produs II.

2.2. Un amestec format din 10 mmoli compus I, respectiv II, și 2,03 g acid 3-nitrobenzensulfonic în 25 ml formamidă se încălzește la 193°C timp de o oră, apoi se răcește la 20°C și se toarnă peste 250 ml apă; precipitatul format se filtrează, se spală cu 50 ml apă și se usucă la 40—50°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 2,5 g III-1 și 2,8 g III-2.

2.3. Un amestec format din 10 mmoli compus I, respectiv II și 25 ml anhidridă acetică se încălzește la 100°C timp de 15—20 min, cu eliminarea acidului acetic format prin acetilarea grupei amino sub un slab vacuum. Se adaugă apoi 1,5 g acid antranilic și 2,5 g clorură de zinc anhidră și se încălzește masa de reacție la 110°C timp de 2 ore, distilînd continuu acidul acetic format.

Final, cînd reacția este terminată, amestecul se răcește la 0°C, se filtrează, precipitatul se spală cu 30—40 ml acid acetic, apoi cu 100—150 ml apă și se usucă la 70—80°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 3,5 g IV-1 și 4,2 g IV-2.

2.4. Într-o soluție formată din 14 g KOH în 50 ml CH_3OH se introduc 10 mmoli compus III-2, respectiv IV-2, la 40—50°C și se încălzește amestecul al 70°C, timp de 2,5—3 ore; se antrenează apoi alcoolul cu apă prin distilare iar masa se diluează cu 100 ml apă, se neutralizează cu soluție de HCl concentrat la $pH = 7$, se filtrează, se spală precipitatul cu 150—200 ml apă și se usucă la 40—50°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 3,7 g III-3 și 4,6 g IV-3.

2.5. Se dizolvă 10 mmoli compus III-2, respectiv III-3, IV-2, IV-3, în 50 ml H_2SO_4 96% și apoi se încălzește soluția rezultată la 50°C timp de o oră; se răcește amestecul la 5—10°C, se toarnă peste 150 g ghiață, se filtrează, se spală precipitatul cu apă pînă ce filtratul este neutru și se usucă la 40—50°C. S-au obținut următoarele cantități de produse: 3,1 g III-4, 2,6 g III-5, 4,2 g IV-4 și 3,7 g IV-5.

În sintezele produșilor de la punctele 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., și 2.5., s-a lucrat cu materiile prime de bază purificate, iar produsele finite rezultate de la punctul 2.5. se purifică prin însăși operația de la acest punct.

3. Analize

Compușii sintetizați au fost în prealabil purificați prin recristalizare din N,N-dimetilformamidă și apoi supuși analizelor: cromatografică, spectrală și tinctorială.

3.1. Analiza cromatogafică

Analiza cromatografică, efectuată pe hîrtie Whatman nr. 3 în sistem ascendent, a avut drept scop urmărirea evoluției reacțiilor chimice și controlul purității compușilor recristalizați; s-a folosit drept solvent N,N-dimetilformamida, iar ca eluenți: eluentul E, prezentat mai sus, acid acetic 80%, acid formic.

În toate cazurile, hîrtia cromatografică a fost impregnată cu soluție 10% 1-bromnaftalină în etanol.

3.2. Analiza spectrală

S-au înregistrat spectre de absorbție în ultraviolet și vizibil ale produșilor cu ajutorul unui spectrofotometru UV-viz. Pye Unicam SP 1800.

Determinările au fost efectuate în N,N-dimetilformamidă, calculîndu-se coeficienții de extincție ε_{max}. Maximele de absorbție caracteristice λ_{max} și $\lg \varepsilon_{max}$. sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

MAXIME DE ABSORBȚIE CARACTERISTICE ȘI DETERMINĂRI CU FIBRELE POLIESTERICE VOPSITE

Compusul	$\lambda_{max.}$ [nm]	$lg\ \varepsilon_{max.}$	Culoarea	Rezistențe					
				lumină	apă rece	spălat la 40°C	transpirație		frecare uscată
							acidă $pH = 5,5$	alcalină $pH = 8,4$	
III-1	270 363 383 447 472	4,480 3,997 3,978 3,870 3,892	brun gălbui 22	4	5/4–5/4–5	5/4–5/5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	4–5
III-2	270 310 284 470	4,520 4,174 3,723 3,114	orange roșcat 6 (strălucitor)	5	5/4/4–5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	4–5
III-3	275 450	4,380 3,992	orange roșcat 7–6 (strălucitor)	5	5/5/4	5/4–5/4–5	5/4/4	5/3–4/4	4–5
III-4	270 310 474	4,229 3,864 3,908	orange 5	4–5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	4–5
III-5	270 384 476	4,242 3,255 3,794	brun 24	4–5	5/4–5/4–5	5/5/5	5/4–5/5	5/4/4–5	5
IV-1	361 438	4,141 3,756	galben roșcat 3	5	5/5/5	5/4–5/4–5	5/4–5/5	5/5/5	5
IV-2	270 356 456	4,534 4,210 4,002	orange gălbui 4 (strălucitor)	5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	5
IV-3	270 293 374 474	4,579 4,600 4,314 3,965	orange 5–6 (strălucitor)	5	5/4–5/4–5	5/4–5/5	5/4/4–5	5/3–4/4	4–5
IV-4	272 354 460	4,408 4,099 3,922	orange 5–4	5	5/4–5/5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	4–5
IV-5	270 292 370 470	4,208 4,297 4,055 3,708	brun 23	4–5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	5/4–5/5	5

3.3. Analiza tinctorială

Compușii sintetizați au fost utilizați sub formă de coloranți de dispersie pe fibre poliesterice „Terom".

Rezultatele determinărilor efectuate cu fibrele vopsite sînt prezentate în tabelul 2. Culorile au fost stabilite în conformitate cu C.I. Hue Chart [7].

4. Concluzii

Coloranții de dispersie noi sintetizați lărgesc gama produselor care vopsesc fibrele poliesterice în nuanțe galben — orange — brun; vopsirile realizate se disting printr-o bună afinitate, rezistențe medii la lumină și tratamente umede.

Bibliografie

1. * * * BIOS Final Rep., nr. 1 484, p. 6.
2. Reichel, J., Tehnologia coloranților antrachinonici, Ed. Academiei, București, 1961, p. 400.
3. * * * Brevet german 536 448, 1930; Chem. Abstr., **26**, 1932, p. 1452.
4. * * * Brevet englez 944 722, 1960; Chem. Abstr. **60**, 1944, p. 10846.
5. Urseanu, F., Tărăbășanu-Mihăilă, C., Negoiță, L. și Zdrențu, V., Rev. Roumaine de Chimie 20, nr. 6, 1975, p. 791.
6. * * * FIAT Final Rep., nr. 1313, vol. 2, p. 202.
7. * * * C. I. Hue Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourists, Lowel Institute, Lowell. Massachussetts. U.S.A.

CORNELIU P. SAVU

Calcularea căldurii specifice, a căldurii latente de vaporizare și a entropiilor pentru acetatul de vinil lichid și vapori

D.C. 661.731.7:536 63.001.24:536.65.001.24

The specific heat in liquid and the latent vaporization heat for the vinyl acetate for a wide temperature range from room temperature to one close to the critical point have been calculated with the method Chuech and Swanson.

Utilizarea acetatului de vinil drept monomer în reacția de copolimerizare radicalică cu etilena necesită cunoașterea proprietăților lui termice la temperatură ridicată.

Proprietățile fizico-chimice ale acetatului de vinil la temperatura obișnuită sînt cunoscute [1—4]. Nu au fost determinate constantele fizice ale acetatului de vinil pe un domeniu larg de temperatură, pînă în apropierea punctului critic. De asemenea, literatura de specialitate nu conține date despre parametrii termodinamici standard.

Gallant [5] a calculat parametrii critici ai acetatului de vinil, și anume: căldura specifică a lichidului la presiune constantă pînă la 100°C, căldura latentă de vaporizare, căldura specifică a vaporilor pînă la 1000°C și presiunea vaporilor saturați pînă la temperatura critică.

După cum se observă în tabelul 1 parametrii critici calculați și căldura specifică la 20°C diferă destul de mult de mărimile determinate experimental [4].

Tabelul 1

Mărimea	Valoarea [4]	Valoarea [5]	Diferența
T_c, K	228,9	252,0	23,1
P_c, atm	22,4	42,8	20,4
C_{pl} la 20° C, cal/g grd	0,470	0,420	0,05

În această lucrare se calculează cu mai multă precizie și pentru un domeniu larg de temperatură căldura specifică pentru acetatul de vinil lichid, căldura latentă de vaporizare și entropiile pentru acetatul de vinil lichid și vapori saturați.

Metoda de calcul al C_{pl}

S-a utilizat metoda generalizată, bazată pe structura moleculară și mărimile fizice, elaborată de Chuech și Swanson [6, 7]. Pentru calcularea lui C_{pl} pe un interval de temperatură cuprins între temperatura camerei și pînă în apropierea punctului critic, este necesar să se cunoască C_{pl} la 20°C, λ la o anumită temperatură, coeficienții ecuației Antoine, a presiunii de vapori saturați și a parametrilor critici. După această metodă, căldura specifică a lichidului se poate calcula cu ecuația:

$$C_{pl} = C^*_{pg} - d\lambda/dT - d(H^* - H_{sg})/dT \qquad (1)$$

unde:

C^*_{pg} este căldura specifică ideală a vaporilor;
λ — căldura latentă de vaporizare;
H^* și H_{sg} — entalpiile ideale (la presiunea zero) și în stare fundamentală saturată a vaporilor.

Yen și Alexander [8] au dezvoltat o metodă de calculare a expresiei $(H^*—H_{sg})$, care reprezintă variația entalpiei gazului datorită schimbării presiunii de la zero la presiunea corespunzătoare stării de vapori saturați, în funcție de T_r, P_c și Z_c:

$$\frac{H^* - H_{sg}}{T} = \frac{D \cdot (P_{sr})^E}{1 + F \cdot (-\ln P_{sr})^I} \qquad (2)$$

Valorile exponenților și a constantelor D, E, F, I, depind numai de Z_c (tabelul 2).

Tabelul 2

Z_c	D	E	F	I
0,27	5,8	0,63163	1,229	0,55456
0,25	6,5	0,62252	0,762	0,53042

Presiunea redusă de vapori poate fi calculată cu ecuația lui Antoine:

$$\ln P_{sr} = -\ln P_c + 2{,}303\,A - 2{,}303\,B/(T - C) \qquad (3)$$

Diferențiind ecuația (2) se obține:

$$\frac{d(H^* - H_{sg})}{dT} = T_c \frac{V\,dU/dT - U\,dV/dT}{V^2} \qquad (4)$$

Tabelul 3

Mărimea	Valoarea	Ecuația de calcul	Bibliografie	Observații
T_f	345,8 K	—	[4]	Experimental
T_c	502,0 K	—	[4]	Experimental
P_c	22,4 atm	—	[4]	Experimental
Z_c	0,268	$Z_c = 0{,}371 - 0{,}0343 \lg P_c/(T_c/T_f - 1)$	[11]	Calculat
P_{g_s}	—	$\lg P_{g_s} = 3{,}390 - 1186/(T - 44)$ $T = 293 - 345{,}8$ K	[12]	Experimental
P_{g_s}	—	$\lg P_{g_s} = 4{,}377 - 1321/(T - 44)$ $T = 345{,}8 - 502{,}0$ K	—	Calculat
$(\lambda)_{345,8}$	91 cal/g	—	[4]	Experimental
C_{pg}	—	—	[5]	Calculat cu eroare 2—4%

Tabelul 4

t, °C	T, K	P_{gs}, atm	C_{pg}, cal/g grd	$\frac{d(H^*-H_{sg})}{dT}$, cal/mol grd	$\frac{-d\lambda}{dT}$, cal/mol grd	C_{pl}, cal/mol grd	C_{pl}, cal/g grd	λ, cal/mol	λ, cal/g
20	293,1	0,108	0,240	0,794	20,594*	49,461*	0,470*	8963,0	104,0
20	293,1	0,108	0,240	0,794	16,523	36,39	0,423	8963,0	104,0
25	298,1	0,151	0,245	1,046	16,985	37,03	0,430	8907,5	103,45
50	323,1	0,440	0,260	1,927	18,855	39,31	0,457	8327,7	96,73
72,7	345,8	1,000	0,272	3,085	22,669	43,00	0,499	7834,2	91,00
80	353,1	1,236	0,277	3,175	23,289	43,96	0,511	7646,2	88,82
90	363,1	1,63	0,285	3,727	26,289	47,09	0,547	7419,0	86,18
100	373,1	2,12	0,290	4,357	28,975	49,58	0,576	7207,4	83,72
110	383,1	2,72	0,295	5,037	36,624	53,03	0,616	6956,8	80,81
120	393,1	3,40	0,300	5,826	36,745	56,71	0,659	6698,2	77,80
130	403,1	4,23	0,305	6,778	43,392	62,87	0,730	6463,2	75,07
140	413,1	5,21	0,312	7,818	49,641	68,69	0,799	6181,2	71,80
150	423,1	6,33	0,320	9,021	59,542	78,07	0,907	5899,4	68,53
160	433,1	7,62	0,325	10,407	73,473	91,04	1,057	5601,4	65,06
170	443,1	9,08	0,330	12,317	93,988	110,08	1,278	5274,4	61,27
180	453,1	10,78	0,335	15,398	126,177	139,62	1,622	4904,2	56,96
190	463,1	13,80	0,340	19,505	182,254	192,02	2,230	4504,6	52,32
200	473,1	14,69	0,346	25,325	293,015	297,47	3,455	4034,6	46,86
210	483,1	16,95	0,351	34,401	729,072	724,88	8,420	3439,2	39,95
220	493,1	19,45	0,360	41,673	1967,195	1956,31	22,72	2867,3	33,30
228,9	502,0	22,40	0,361	64,189	∞	∞	∞	0	0

* Calculate pe baza C_{pl} experimentală.

unde:

$$V = 1 + F(-\ln P_{sr})^I \quad (5)$$

$$dV/dT = -F \cdot I \cdot (-\ln P_{sr})^{I-1} \cdot 2{,}303\, B/(T - C)^2 \quad (6)$$

$$U = D \cdot (P_{sr})^E \quad (7)$$

$$dU/dT = D \cdot E \cdot (P_{sr})^E \cdot 2{,}303\, B/(T - C)^2 \quad (8)$$

Pentru evaluarea termenului $d\lambda/dT$ din ecuația (1) este necesar să se cunoască expresia căldurii latente de vaporizare ca funcție de temperatură. În cele mai multe cazuri, rezultatele cele mai bune se obțin cu ecuația Watson:

$$\lambda = \lambda_1 W^n \quad (9)$$

$$W = (T_c - T)/(T_c - T_1) \quad (10)$$

$$d\lambda/dT = \lambda_1 (W)^{n-1} [W \cdot dn/dT \cdot \ln W - n/(T_c - T_1)] \quad (11)$$

λ_1 este căldura latentă de vaporizare de referință la temperatura T_1.

Coeficientul n are valoarea de 0,38 în apropierea punctului critic [9, 10], dar la temperatura ambiantă diferă de la o substanță la alta. La temperatura de 293 K, n se calculează din căldura specifică a lichidului determinată experimental. Dacă se ia $T = T_1 = 293°$ K, W în ecuația (11) devine egal cu unitatea, permițînd exprimarea lui $(n)_{293}$:

$$(n)_{293} = -(d\lambda/dT)_{293} (T_c - 293)/(\lambda)_{293} \quad (12)$$

Din ecuația (1) se calculează $(d\lambda/dT)_{293}$ cunoscînd C_{pl} la 293 K:

$$(d\lambda/dT)_{293} = (C^*_{pg})_{293} - (C_{pl})_{293} - [d(H^* - H_{sg})/dT]_{293} \quad (13)$$

Deoarece de obicei căldura latentă de vaporizare la 293 K nu se cunoaște, ea se calculează cu relația modificată a lui Watson, cunoscînd căldura latentă

de vaporizare la temperatura de fierbere (pentru acetat de vinil la 345,8 K):

$$(\lambda)_{293} = (\lambda)_{345,8} \cdot (W)_{293}^{(n)} \quad (14)$$

Din ecuațiile (12) și (14) rezultă:

$$(n)_{293} \lg (W)_{293} + \lg (n)_{293} = \\ = \lg[-(\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}T)_{293}(T_c - 293)/(\lambda)_{345,8}] \quad (15)$$

Ținînd cont de relația (13), rezolvînd prin aproximări succesive ecuația (15) se calculează $(n)_{293}$.

Se consideră că n variază liniar cu temperatura [6, 7]:

$$n = (n)_{293} - \mathrm{d}n/\mathrm{d}T\ (T - 293) \quad (16)$$

Relația (9), ținînd cont de relația (16), permite calcularea căldurii latente de vaporizare, iar relația (11) a derivatei acesteia față de temperatură. Se poate calcula apoi C_{pl} aplicînd relația (1), pînă în apropierea punctului critic.

Calcularea căldurii specifice pentru acetatul de vinil lichid și a căldurii latente de vaporizare

Pentru constantele fizice ale acetatului de vinil în calcul s-au întrebuințat valorile și expresiile date în tabelul 3.

Aplicînd metoda de calcul expusă s-a calculat căldura latentă de vaporizare și căldura specifică a lichidului (tabelul 4).

Din perechile de valori P_c, T_c și presiunea atmosferică și T_f s-a calculat presiunea de vapori între T_f și T_c (tabelul 4).

Eroarea metodei este de 10% față de datele experimentale la 20°C. Pentru intervalul de temperatură 20—100°C, pentru care se poate face o comparație cu C_{pl} calculate de G a l l a n t [5], precizia este mai bună (tabelul 5).

Tabelul 5

Temperatura, °C	*Cpl*, cal/g grd		
	valori obținute de autor	[5]	experimental [4]
20	0,423	0,420	0,470
25	0,430	0,422	—
50	0,457	0,437	—
72,7	0,499	0,452	—
80	0,511	0,459	—
90	0,547	0,467	—
100	0,576	0,474	—

Deoarece în apropierea punctului critic funcția C_{pl} (T) tinde spre ∞, se consideră că temperatura limită de aplicare a metodei în cazul acetatului de vinil este de circa 200°C.

Calculul entropiilor pentru acetatul de vinil lichid și vapori

Entalpia standard de formare pentru acetatul de vinil s-a calculat din călduri de ardere [3, 4] și este $\Delta H^\circ_{298} = -85{,}71$ kcal/mol. Entropia și entalpia liberă de formare (care nu sînt date în literatură) au fost calculate cu ajutorul ecuației H a m m e t — T a f t. Substanța de referință a fost acetatul de etil, iar reacția luată în considerare, hidroliza acidă a celor doi esteri în acetona apoasă 70% la 24,8°C. Din constantele de viteză determinate experimental în acest caz [13] s-a calculat pe baza paralelismului care există între mărimi cinetice și termodinamice (ecuația H a m m e t — T a f t), entalpia liberă pentru hidroliza acidă a acetatului de vinil la 24,8°C, care este $\Delta G^\circ_{AV} = -2{,}53$ kcal/mol. Apoi s-a calculat cunoscînd entalpiile libere ale celorlalți reactanți din reacția de hidroliză, entalpia liberă de formare standard a acetatului de vinil.

$$\Delta G^\circ_{298} = -70{,}27 \text{ kcal/mol.}$$

Aplicînd relația $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (17) s-a calculat

$$\Delta S^\circ_{298} = 51{,}81 \text{ cal/grd mol} = 0{,}601 \text{ cal/g grd.}$$

Entropia lichidului s-a calculat cu relația:

$$\Delta S^l_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} (C_p/T)l \cdot \mathrm{d}T \quad (18)$$

Entropia vaporilor în echilibru termodinamic cu lichidul este:

$$\Delta S^g_T = \Delta S^l_T + \lambda/T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} (C_p/T)l \cdot \mathrm{d}T + \lambda/T \quad (19)$$

Integralele au fost rezolvate pe cale grafică. În tabelul 6 se prezintă valorile entropiilor pentru acetatul de vinil lichid și vapori în funcție de temperatură, calculate cu o precizie de circa 10%.

Tabelul 6

Temperatura, C°	ΔS^l_T, cal/g grad	ΔS^g_T, cal/g grd	Temperatura, °C	ΔS^l_T, cal/g grd	ΔS^g_T, cal/g grd
25	0,601	0,947	140	0,780	0,954
50	0,641	0,940	150	0,801	0,963
72,7	0,674	0,937	160	0,823	0,973
80	0,683	0,934	170	0,850	0,988
90	0,697	0,935	180	0,883	1,009
100	0,712	0,936	190	0,924	1,037
110	0,728	0,939	200	0,982	1,081
120	0,744	0,942	210	1,096	1,177
130	0,761	0,947			

Concluzii

1. Pornind de la constantele critice, căldurile specifice calculate ale vaporilor, căldura specifică a lichidului la 20°C și presiunile de vapori determinate experimental și în parte calculate și căldura latentă de vaporizare la temperatura de fierbere la presiune atmosferică s-au calculat pe un domeniu larg de temperatură căldura specifică a lichidului și căldura latentă de vaporizare.

2. S-au calculat constantele termodinamice standard şi entropiile lichidului şi vaporilor saturaţi pentru acetat de vinil pe un domeniu larg de temperatură.

3. Eroarea de calcul datorită metodei este de circa 10% la temperatura camerei şi probabil mai mică la temperaturi mai mari.

Notaţii

T	= temperatura, K
P	= presiunea, atm
C_p	= căldura specifică la presiune constantă, cal/g grd
λ	= căldura latentă de vaporizare, cal/g
H	= entalpia, kcal/mol
G	= entalpia liberă, kcal/mol
S	= entropia, kcal/mol grd
A, B, C	= constante în ecuaţia Antoine
D, E, F, I, n	= constante
W	= parametrul Watson
Z	= factor de compresibilitate

Indici

c	= stare critică
l	= lichid
g	= gaz, vapori
$*$	= gaz ideal (presiune 0)
s	= stare saturată
r	= stare redusă
1	= se referă la starea de referinţă
AV	= acetat de vinil
f	= la fierbere la presiunea normală
Δ	= variaţie
$\circ$	= stare standard
T	= la temperatura T

Bibliografie

1. * * * Manualul inginerului chimist, Editura tehnică, 2, Bucureşti, 1973, p. 62.
2. Raşeev, S., Istrati, S. Constante fizice principale ale hidrocarburilor şi ale unor compuşi organici, Editura tehnică., 2, Bucureşti, 1964, p. 1930.
3. Kirk, R. E. Othmer, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, ed. 2, Interscience Publishers, 21, New York, Sydney, Toronto, p. 318.
4. Warson, H., Miller, S. A. în Ethylene and Its Industrial Derivates Edit. S. A. Miller, London, 1969, p. 957—958.
5. Gallant, R. W. Hydrocarbon Process., 47, 10, 1968, p. 115—121.
6. Chuech, C. F., Swanson, A. C. Chem. Eng. Progress, 69, 7, 1973, p. 83—85.
7. Chuech, C. F., Swanson, A. C. The Canadian J. of Chem. Eng., 51, 10, 1973, p. 596—600.
8. Yen, L. C., Alexander, R. E. A. I. Ch. E. Journal, 11, 1965 p. 334.
9. Watson, K. M. Ind. Eng. Chem., 35, 1943, p. 398.
10. Reid, R. C., Sobel, J. E. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 1965, p. 328.
11. * * * Perry's Chemical Engineers' Handbook, ed. 4, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1963, p. 3—221.
12. Capkova şi Fried, Collection Czech. Chem. Commun., 28, 1963, p. 2235.
13. Evans, C. G. J. Chem. Soc. (B), 7, 1971, p. 1502—1504.

* * *

recenzie

FR. W. RICHARDSON: Oil from Coal. **Petrol din cărbune.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge-New Jersey, London-Anglia, 1975, 387 pag.

Lucrarea reprezintă o impresionantă colecţie de brevete, extrase din literatura americană de specialitate, cu referire la posibilităţile obţinerii de fracţiuni lichide şi gazoase, din cărbuni. Editarea acestei lucrări este justificată de interesul crescînd ce se acordă în prezent diversificării surselor de obţinere a hidrocarburilor în scopuri energetice şi pentru prelucrări chimice.

Autorul acestei cărţi prezintă, aspecte tehnice cu privire la peste 170 procedee de valorificare a cărbunilor pe această cale, împărţite pe trei grupe mari:

— procedee de conversie extractivă;
— procedee de hidrogenare;
— procedee de carbonizare, incluzînd şi alte metode mai puţin abordate.

Brevetele sînt înregistrate, în cea mai mare parte, de societăţi bine cunoscute în domeniul obţinerii şi prelucrării hidrocarburilor.

În prima grupă se prezintă un număr de peste 45 brevete, tratînd numeroase aspecte privind obţinerea de hidrocarburi din cărbuni, folosind atît procedee de extracţie special adaptate, cît şi procedee, combinate de extracţie şi hidrogenare. Se arată diferite modalităţi de utilizare a solvenţilor şi posibilităţi de condiţionare a acestora în ciclul de fabricaţie.

Brevetele prezentate în a doua grupă sînt în număr de 85. Se tratează atît hidrogenarea în absenţă de catalizator, cît şi cu mase catalitice de structură şi textură adecvată. Tipurile de catalizatori recomandaţi sînt foarte variate, depinzînd de natura produsului de hidrogenat (suspensie de cărbune sau lichide obţinute prin lichefiere sau extracţie cu solvenţi). Combinarea procesului de lichefiere cu hidrogenarea şi chiar hidrocracarea produselor lichide grele, obţinute din cărbuni, este frecvent şi variat tratată, ca mijloc de ameliorare a calităţii produselor.

Procesele de carbonizare formează cea de-a treia grupă de informaţii prezentate în lucrare. Acestea se referă în special la tratamente termice sau combinate, care permit recuperarea într-un grad avansat la hidrogenului din materia primă sub formă de hidrocarburi lichide şi gazoase. În unele cazuri aceste procedee urmăresc obţinerea aşa-zisului „ţiţei sintetic", care se supune apoi prelucrării în rafinării, după metodele obişnuite, dar adaptate compoziţiei produsului de prelucrat.

Obţinerea de cocs poate constitui o altă variantă pentru prelucrarea cărbunilor prin procedee de carbonizare, dar calitatea cocsului este strîns legată de conţinutul de impurităţi minerale din materia primă.

Numărul de brevete prezentate în această grupă este de 23, fiind înregistrate de societăţi specializate în procedee de prelucrare termică a produselor cu conţinut ridicat în carbon.

În ansamblu, informaţiile prezentate, sînt debarasate de părţile neesenţiale şi de formularistica impusă de criteriile juridice, accentuîndu-se numai latura tehnică, ce prezintă procedeul în sensul adevărat al cuvîntului. Autorul nu s-a îndepărtat însă de litera textului, pentru a nu risca o eventuală denaturare a ideii expuse, ceea ce face ca lectura să fie uneori dificilă, cititorul trebuind să urmărească în toate detaliile descrierea invenţiei. Ca în aproape toate cazurile de informaţii obţinute din literatura de brevete, se găsesc foarte puţine argumente ştiinţifice, cantitative, care să fundamenteze procedeele prezentate.

Este necesar să se menţioneze însă că, datele sau metodele obţinute din brevete nu conduc neapărat la rezolvarea problemei la care se referă, deoarece redactarea acestora, se ştie, este astfel făcută încît, intenţionat se neglijează anumite precizări, procedeul nefiind dezvăluit în măsura necesară unei aplicări directe a acestuia.

Cu toate acestea, informaţiile prezentate constituie o substanţială sursă de inspiraţie pentru cercetătorii şi proiectanţii care lucrează în domeniu.

I. GHEJAN

ALEXANDRU BÎRHALĂ

Mărimi termodinamice ale gazelor reale și ale vaporilor exprimate prin coeficienți de virial. I

D.C. 536.7.: 533.1

The way different thermodynamic quantities of real gases and vapors, both single and mixtures, may be expressed in terms of virial coefficients, is presented; the general expressions, as well as the case of liquid — vapor equilibrium are discussed.

Ecuația virială:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \, V^{-i} \tag{1}$$

unde:

V^{i-} este volumul molar;
b_i — coeficientul de virial de ordin $(i + 1)$;
Z — factorul de compresibilitate:

$$Z = \frac{pV}{RT} \tag{2}$$

(în care p, T și R sînt presiunea, temperatura și constanta universală a gazelor)

este una dintre puținele ecuații de stare ale cărei constante se pot calcula prin metode termodinamic — statistice, plecînd de la diferite modele de potențial intermolecular [1]. De aici decurge importanța acestei ecuații pentru evaluarea și corelarea proprietăților termodinamice ale gazelor, amestecurilor de gaze și sistemelor lichid-vapori [2—7].

În această lucrare se prezintă dependența unor mărimi termodinamice întîlnite în calcule tehnologice de coeficienții viriali.

Ecuația virială de stare se folosește în practică, trunchiată la 2,3 sau 4 termeni:

$$Z = 1 + B \, V^{-1} \tag{3}$$

$$Z = 1 + B \, V^{-1} + CV^{-2} \tag{4}$$

$$Z = 1 + B \, V^{-1} + CV^{-2} + DV^{-3} \tag{5}$$

coeficienții de virial B, C, D diferind între ecuațiile (1), (3), (4) și (5).

Deoarece convergența seriei din membrul II al relației (1) scade atît în domeniul critic, cît și în cel al densităților mari, numărul coeficienților de virial necesari descrierii adecvate a proprietăților termodinamice crește odată cu creșterea presiunii. La presiuni moderate (1—10 atm) se folosește de obicei ecuația (3).

Mărimi termodinamice ale gazelor reale și ale vaporilor în stare pură

Mărimile termodinamice ale gazului real se exprimă în funcție de mărimile gazului perfect și un factor de corecție, depinzînd de natura ecuației de stare folosită.

La folosirea ecuației viriale mărimile termodinamice vor conține un termen corespunzător gazului perfect (notat cu indicele °) și un termen rezultînd din exprimarea abaterii de la starea perfectă, prin coeficienți viriali [8—10].

Astfel pentru energia internă a unui mol de gaz real se obține:

$$U = U^\circ - \int_0^V \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \mathrm{d}V \tag{6}$$

Limita superioară a integralei corespunde gazului perfect.

Din ecuațiile (3), (4) se obține p și $(\partial p/\partial T)_V$ și introducînd în (6) rezultă:

$$U = U^\circ - RT\left(\frac{T}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{T}{2\,V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \dots \right) \tag{7}$$

Efectuînd calcule similare se obțin toate celelalte funcții termodinamice:
Entalpia molară:

$$H = H^\circ + pV - RT - \int_V^\infty \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \mathrm{d}V \tag{8}$$

$$H = H^\circ + RT\left[\frac{1}{V}\left(B - T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right) + \frac{1}{V^2}\left(C - \frac{1}{2}T\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \dots\right) \right. \tag{9}$$

Entropia molară:

$$S = S^\circ - R\ln p + R\ln\frac{pV}{RT} - \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V} \right] \mathrm{d}V \tag{10}$$

$$S = S^\circ - R\left(\ln p + \frac{T}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{B^2}{2V^2} - \frac{C}{2V^2} + \frac{T}{2V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \dots \right) \tag{11}$$

Capacitatea calorică molară la volum constant:

$$C_v = C_v^\circ - T\int_V^\infty \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \qquad (12)$$

$$C_v = C_v^\circ - R\left(\frac{2T}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{T^2}{V}\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} + \frac{T}{V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \frac{T^2}{2V^2}\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}T^2} + \ldots\right) \qquad (13)$$

Capacitatea calorică molară la presiune constantă:

$$C_p = C_p^\circ - R - \frac{T(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T} - T\int_V^\infty \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \qquad (14)$$

$$C_p = C_p^\circ - R\left[\frac{T^2}{V}\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} - \frac{\left(B - T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)^2 - C + T\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} - \frac{T^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}T^2}}{V^2} + \ldots\right] \qquad (15)$$

Coeficientul Joule — Thomson:

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad (16)$$

$$\mu = \frac{1}{C_p^\circ}\left\{T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - B + \frac{1}{V}\left(2B^2 - 2TB\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - 2C + T\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right) + \frac{RT^2}{C_p^\circ}\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2}\left(T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - B\right) + \ldots\right\} \qquad (17)$$

Pentru scopuri practice, ecuațiile conțin de obicei numai termenii în B.

Dependența coeficienților viriali de temperatură

Pentru a arăta comportarea unei varietăți mari de substanțe diferite este convenabil să se lucreze cu cantități adimensionale.

În scopul prezentării dependenței coeficienților de virial de temperatură s-a ales ca temperatură standard, temperatura Boyle T_B (temperatura la care B = 0), iar ca volum standard mărimea V_B definită prin:

$$V_B = T\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)_{T = T_B};$$

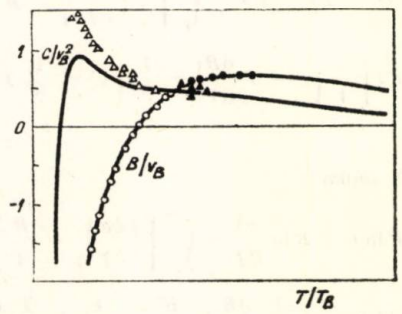


Fig. 1. Dependența coeficienților de virial de temperatură.

V_B se numește volumul Boyle sau van der Waals, deoarece este egal cu constanta b din ecuația de stare van der Waals.

Constantele Bolye au fost folosite în studii asupra stărilor corespondente și în comparațiile teoriei cu datele experimentale.

În condițiile aplicării principiului stărilor corespondente reprezentarea grafică a B/V_B funcție de T/T_B va da o curbă universală pentru o varietate de substanțe. La fel și pentru coeficienții de virial superiori, C/V_B^2 etc. O astfel de reprezentare este prezentată în figura 1 pentru argon și neon în cazul folosirii potențialului de interacție L e n n a r d — J o n e s [8].

Se observă că la temperaturi joase coeficienții de virial sînt negativi, trec prin valoarea zero pentru temperaturi mai mari, cresc pînă la o valoare maximă și apoi scad ușor la temperaturi foarte mari.

După cum se vede din relațiile termodinamice deduse anterior este importantă cunoașterea diferențialelor lui B sau C în raport cu temperatura.

Acestea se pot obține fie grafic prin diferențierea curbelor care dau variația lui B sau C cu temperatura, fie analitic diferențiind expresiile matematice ale lui B sau C.

Mărimi termodinamice ale gazelor reale și ale vaporilor în amestec

Relațiile termodinamice deduse sînt valabile și în cazul amestecurilor de gaze, însă coeficienții viriali de amestec vor conține atît termeni proprii componenților individuali, cît și termeni care caracterizează interacțiile dintre componenții amestecului. Astfel, pentru un amestec de n componenți ale căror fracții molare sînt y_i, y_j, y_k, coeficienții viriali de amestec se exprimă prin:

$$B_{am} = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j B_{ij} \qquad (18)$$

$$C_{am} = \sum_i^n \sum_j^n \sum_k^n y_i y_j y_k C_{ijk} \qquad (19)$$

În cazul particular al unui amestec binar (componenți 1 și 2) la presiuni moderate, relația (18) devine:

$$B_{am} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \qquad (20)$$

unde B_{11} și B_{22} sînt coeficienți de virial ai componenților puri, iar B_{12} este de interacțiune.

Notînd:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \qquad (21)$$

B_{am} devine:

$$B_{am} = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \qquad (22)$$

formă care este adesea întîlnită în expresii termodinamice cu coeficienți de virial.

Dintre mărimile termodinamice menționate anterior, se va discuta aici cîteva din cele de importanță practică.

Pentru amestecuri binare de gaze sau de vapori (componenți 1 și 2) la presiuni moderate, relațiile

(9) și (1) dau mărimile de amestec ΔH_{am} și ΔV_{am}; în acest caz ele sînt aceleași cu mărimile de exces H^E și V^E:

$$\Delta H_{am} = H^E = 2y_1\ y_2 p\left(B_{12}^E - T\frac{\mathrm{d}\,B_{12}^E}{\mathrm{d}T} \right) \quad (23)$$

$$\Delta V_{am} = V^E = 2y_1 y_2 B_{12}^E \quad (24)$$

în care B_{12}^E este al doilea coeficient virial de exces exprimat prin:

$$B_{12}^E = B_{12} - \frac{1}{2}\left(B_{11} + B_{22} \right) \quad (25)$$

(uneori se notează $B_{21}^E = \delta_{12}/2$)

Relațiile (23) și (24) permit determinarea valorilor B_2^E și dependențelor B_{12}^E (T) din determinări experimentale calorimetrice de amestecare sau densimetrice.

Deoarece în general entalpiile de amestec în faza gazoasă sînt relativ mici și datorită faptului că imprecizia în determinarea lui B_{12}^E este de 15—20%, valorile ΔH_{am} interesează numai ca ordin de mărime, semn și sens de variație ([11—16].

De asemenea cunoscînd B_{12}^E se poate calcula H^E sau V^E [15, 17].

În general, orice mărime termodinamică de exces se poate exprima în funcție de B_{12}^E.

O altă mărime termodinamică importantă în caracterizarea amestecurilor de gaze reale și care poate fi exprimată cu ajutorul coeficienților de virial, este fugacitatea.

Dependența de compoziție a abaterilor de la starea de gaz perfect și de la idealitate se exprimă prin coeficientul de fugacitate φ_i, definit prin relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (p\, yi\ \varphi i) \quad (26)$$

unde:

μ_i este potențialul chimic al componentului i în amestec, la presiunea p și temperatura T;
μ_i^0 — potențialul chimic standard al componentului i pur la aceleași p și T;
φ_i — coeficientul de fugacitate al componentului i în amestec tot la p și T;

Mărimea φ_i se poate calcula din relația:

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) \mathrm{d}p = \int_V^\infty \left(\frac{\bar{p}_i}{RT} - \frac{1}{V} \right) \mathrm{d}V - \ln Z \quad (27)$$

unde $\bar{v}_i$ și $\bar{p}_i$ sînt volumul și presiunea molare parțiale exprimate prin:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{n_j,\ p,\ T} \quad (28)$$

$$\bar{p}_i = n\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{v,\ T,\ n_j} \quad (29)$$

În relațiile (28) și (29), v este volumul total de amestec; n — numărul total de moli; n_j — semnifică menținerea constantă a tuturor numerelor de moli, în afară de n_i.

Folosind ecuația virială (1) (cu trei termeni) în exprimarea lui φ_i din (27), se obține:

$$\ln \varphi_i = \frac{B_p}{R_T} + \frac{(C - B^2)\ p^2}{2\ R^2\ T^2} = \frac{B}{V} + \frac{C + B^2}{2\ V^2} \quad (30)$$

Ecuațiile formulate aici își găsesc aplicații la calcularea echilibrelor lichid-vapori.

Calcularea echilibrelor lichid-vapori cu ajutorul coeficienților viriali

Aplicarea ecuației viriale de stare la studierea echilibrelor lichid-vapori comportă următoarele aspecte:

a) caracterizarea neidealității fazei de vapori prin coeficienți de fugacitate;
b) determinarea compoziției fazelor în echilibru prin metode bazate pe ecuații de coexistență;
c) caracterizarea neidealității fazei de lichid prin coeficienți de activitate.

Se va discuta pe scurt cele trei aspecte, neinsistînd asupra exemplelor (literatura de specialitate fiind foarte bogată), întrucît cuprinderea acestora ar depăși cadrul acestei lucrări.

a) Corecțiile de neidealitate ale fazei de vapori pot fi reprezentate prin coeficienți de fugacitate [10].

Folosind ecuația [27] și ecuația virială de stare se obține pentru coeficientul de fugacitate al componentului i într-un amestec de gaze, expresia [2, 3, 7, 18].

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{V}\sum_{j=1}^{n} y_i B_{ij} - \ln Z \quad (31)$$

unde:

V este volumul molar de amestec;
Z — factorul de compresibilitate al amestecului.

Relația (31) este una din cele mai uzuale în termodinamica echilibrelor de faze. Ea leagă fugacitatea unui component al fazei de vapori de presiunea sa parțială prin intermediul ecuației viriale.

Evaluînd V din ecuația (3) se obține:

$$\ln \varphi_1 = \frac{2p}{RT}\sum_{j=1}^{n} y_i\ B_{ij} - B \quad (32)$$

Pentru un amestec de doi componenți, coeficienții de fugacitate conform ecuației (32) sînt:

$$\ln \varphi_1 = \frac{2p}{RT}(y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - B \quad (33)$$

$$\ln \varphi_2 = \frac{2p}{RT}(y_2 B_{22} + y_1 B_{21}) - B \quad (34)$$

sau ținînd cont de relația (21):

$$\ln \varphi_1 = \frac{p}{RT}(B_{11} + y_2^2\ \delta_{12}) \quad (35)$$

$$\ln \varphi_2 = \frac{p}{RT}(B_{22} + y_1^2\ \delta_{12}) \quad (36)$$

b) Determinarea compoziției fazelor în echilibru face apel la relații deduse din ecuația Gibbs — Duhem (ecuații de coexistență).

Ca mărimi experimentale se folosesc presiunea de vapori în funcție de compoziția uneia dintre faze în condiții izoterme sau punctele de fierbere în condiții izobare.

Ecuațiile de coexistență în cazul condițiilor izoterme se deduc folosind coeficienții de activitate în faza de vapori (γ_i^v) exprimați prin coeficienții de fugacitate ($\gamma_i^v = \varphi_i/y_i$) dați de ecuația (32) sau de (33)—(36).

Pentru cazul condițiilor izobare sînt necesare date privind căldura de vaporizare și de amestecare în funcție de compoziția amestecului.

Compoziția vaporilor se determină prin integrarea ecuațiilor de coexistență. Astfel, pentru primul caz se integrează ecuația [7, 19, 20]:

$$\frac{dy_1}{dp} = \frac{\Psi' - (1-2y_1)\,(y_1 - x_1)\,(\delta_{12}/RT)}{[(y_1 - x_1)/y_1(1 - y_1)] - (y_1 - x_1)\,(2\,\delta_{12}p/RT)} \tag{37}$$

unde:

$$\Psi' = \frac{y_1 y_2\,\delta_{12} - V^L + x_1\,B_{11} + x_2\,B_{22}}{RT} + \frac{1}{p} \tag{38}$$

x_1, x_2, — fracțiile molare ale fazei lichid, V^L volumul molar al lichidului, p—presiunea totală.

Rezolvarea practică a ecuațiilor de coexistență se realizează prin metode de integrare numerică.

O metodă deseori utilizată pentru corelarea variației presiunii totale în funcție de compoziția amestecului lichid, este cea descrisă de Barker [21]. Ea constă în tratarea printr-un procedeu interativ de minimalizare a diferențelor dintre presiunile totale și cele calculate printr-o relație de tipul [22—25]:

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^\circ \exp\left[\frac{(V_1 - B_{11})\,(p - p_1^\circ) - p\,\delta_{12}\,y_2^2}{RT}\right] +$$

$$+ \gamma_2 x_2 p_2^\circ \exp\left[\frac{(V_2 - B_{22}\,(p - p_2^\circ) - p\,\delta_{12}\,y_1^2}{RT}\right] \tag{39}$$

în care γ_1, γ_2 sînt coeficienții de activitate ai lichidului; p_1° și p_2° presiuni de vapori ale compușilor puri, celelalte mărimi avînd semnificații cunoscute.

Pentru exprimarea variației coeficienților de activitate în funcție de compoziția amestecului de obicei se folosește o ecuație Redlich — Kister.

c) În studiul termodinamic al echilibrelor lichid-vapori pe lîngă corecțiile de neidealitate ale fazei vapori trebuie introduse și corecții privind faza lichidă.

Abaterea fazei lichide de la stare ideală se exprimă prin coeficienții de activitate.

Scatchard și Raymond [26] au arătat că pentru coeficientul de activitate γ_i al componentului i în faza lichidă, se obține o expresie în funcție de coeficienții de virial:

$$\ln \gamma_i = \ln (y_i p/x_i p_i^\circ) + \frac{(B_{ii} - V_i^L)\,(p - p_i^\circ)}{RT} +$$

$$+ \frac{p}{RT}\left(2\sum_{j=1}^{n} y_i\,B_{ij} - B_{ii} - B\right) \tag{40}$$

în care p_i° este presiunea de vapori a componentului pur; V_i^L — volumul molar al lichidului în amestec.

În cazul unui sistem binar [20, 22, 24, 27—30] se vor obține relațiile:

$$\ln \gamma_1 = \ln (y_1 p/x_1 p_1^\circ) + \frac{(B_{11} - V_1^L)\,(p - p_1^\circ)}{RT} + \frac{p}{RT}\,\delta_{12}\,y_2^2 \tag{41}$$

pentru componentul 1 și

$$\ln \gamma_2 = \ln (y_2 p/x_2 p_2^\circ) + \frac{(B_{22} - V_2^L)\,(p - p_2^\circ)}{RT} + \frac{p}{RT}\,\delta_{12}\,y_1^2 \tag{42}$$

pentru componentul 2.

Dacă se consideră că nu au loc interacțiuni specifice se poate aproxima B_{12} prin media aritmetică între B_{11} și B_{22} și δ_{12} dispare.

Mărimi termodinamice care caracterizează asocierea în fază de vapori

Vaporii substanțelor polare se abat mult de la idealitate, datorită asocierilor moleculare (dimerizări, complecși prin legătură de hidrogen etc.). Pentru aceștia, Lambert și colab. [31—35] au dezvoltat o metodă de calculare a constantei de asociere în fază gazoasă cu ajutorul coeficientului al doilea de virial. Conform acestei metode deviațiile de la faza de gaz ideal, atît pentru compuși puri cît și în amestecuri binare, sînt considerate datorate interacțiunilor fizice de tip central (forțe electrostatice și de dispersie) și interacțiunilor specifice conducînd la legături chimice slabe (legătura de hidrogen). Al doilea coeficient de virial experimental (B^{exp}) poate fi deci exprimat ca suma a doi termeni:

$$B^{exp} = B^{fiz} + B^{chim} \tag{43}$$

unde B^{fiz} reprezintă interacțiunile fizice, iar B^{chim} forțele de legătură chimică.

B^{fiz} se poate calcula cu ajutorul relațiilor deduse din principiul stărilor corespondente [31—38] sau din parametrii potențialelor de interacțiune [39—42].

În condițiile în care gradul de asociere este mic, constanta de echilibru a asocierii (K_p) este dată de:

$$K_p = -2\frac{B_{ij}^{chim}}{RT} = -2\frac{\left(B_{ij}^{exp} - B_{ij}^{fiz}\right)}{RT} \tag{44}$$

pentru echilibrul $A + B \rightleftarrows AB$ și de:

$$K_p = -\frac{B_{ii}^{chim}}{RT} = -\frac{\left(B_{ii}^{exp} - B_{ii}^{fiz}\right)}{RT} \tag{45}$$

pentru echilibrul $2A \rightleftarrows A_2$. Indicii ij și ii se referă la complexul AB sau la dimerul A_2.

Avînd valorile B_{ij}^{exp} sau B_{ii}^{exp} și cele B_{ij}^{fiz} sau B_{ii}^{fiz} calculate, se obține K_p, iar din reprezentarea grafică a $\ln K_p$ în funcție de $1/T$, căldura (ΔH) și entropia (ΔS) de formare a dimerului sau complexului în fază de vapori.

Concluzii

Se constată că aplicarea ecuației viriale de stare la determinarea unor mărimi termodinamice care caracterizează comportarea gazelor reale și a vaporilor, este de importanță teoretică și practică. Cunoașterea celui de al doilea coeficient virial (experimental sau din calcul) face posibilă folosirea relațiilor care exprimă diversele mărimi termodinamice, asigurînd acestora obiectivitate și rigurozitate.

Bibliografie

1. Bîrhală, A., Stud. Cercet. Chim. Acad. R.S.R., **21**, 1973, p. 215.
2. O'Connell, J. P. şi Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop, **6**, 1967, p. 245.
3. Nagahama, K şi Hirata, M., J. Chem. Eng. Japan, **3**, 1970, p. 146.
4. Gun, R. D., Franks, P. A. şi Mainkar, S. V., Proc. Ann. Conv. Nat. Gas Process. Assoc, Tech. Papers, **50**, 1971, p. 51.
5. Vera, J. H. şi Prausnitz, J. M., J. Chem. Eng. Data, **16**, 1971, p. 149.
6. Chang, S. D. şi Lu, B.C. Y., Lucrare prezentată la a 68-a Conferinţă Naţională a A. I. Ch. E., Houston, Texas, feb.-mar. 1971.
7. Gothard, F. A., Echilibre lichid — vapori, ed. Academiei, Bucureşti, 1975.
8. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. şi Bird, R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954, cap. 3.
9. Martin, J. J., Chem. Eng. Progress Symp. Ser. **59**, 1963, p. 120.
10. Lewis, G. N. şi Randall, M., Thermodynamics, Mc Graw-Hill, New York 1961, cap. 16.
11. Opel, G., Steinert, V. şi Weber, V. von, Proc. First Internat. Conf. on Calorim. and Thermodyn., Warsaw, 1969, p. 633.
12. Rätsch, M., Bittrich, H. J. şi Kraus, P., Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. „Carl Schorlemmer" Leuna — Merseburg, **8**, 1966, p. 309.
13. Rätsch, M., Z. phys. Chem. (Leipzig), **238**, 1968, p. 321.
14. Dantzler, E. M., Knobler, C. M. şi Windson, M. L., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 676.
15. Dantzler, E. M. şi Knobler, C. M., J. Phys. Chem., **75**, 1971, p. 3863.
16. Dantzler, E. M. şi Knobler, C. M., idem. **73**, 1969, p. 1335.
17. Rätsch, M. şi Freydank, H., J. Chem. Thermodynamics, **3**, 1971, p. 861.
18. Nagata, I., J. Chem. Eng. Japan, **7**, 1974, p. 59.
19. Chang, S. D. şi Lu, B. C. Y., Canad. J. Chem. Eng., **46**, 1968, p. 273.
20. Dojčanský, J., Sakálošová, L. şi Surový, J., Chem. Zvesti, **28**, 1974, p. 160.
21. Barker, J. A., Austral. J. Chem., **6**, 1958, p. 207.
22. Li, I. P.C., Wong, Y. W., Chang, S. D. şi Lu, B.C.Y., J. Chem. Eng. Data, **17**, 1972, p. 492.
23. Khosla, M. P., Mahl., B. S. Chopra, S. L. şi Singh, P. P., Indian J. Chem., **10**, 1972, p. 1098.
24. Li, I. P. C. şi Lu, B.C. Y., J. Chem. Eng. Data **18**, 1973, p. 305.
25. Jackonski, A., Roczniki Chemii, **48**, 1974, p. 491.
26. Scatehard, G. şi Raymond, C. D., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 1278.
27. Wang, J. L. H., Bublikova, L. şi Lu, B. C. Y., J. Appl. Chem., **20**, 1970, p. 172.
28. Maripuri, V. şi Ratcliff, G. A., J. Chem. Eng. Data, **17**, 1972, p. 454.
29. Strubl., K., Svoboda, V. şi Holub, R., Coll. Czech. Chem. Comm., **37**, 1972, p. 3522.
30. Treiner, C., Bocguet, J. F. şi Chemla, M., J. Chim. phys., **70**, 1973, p. 72.
31. Lambert, J. D., Roberts, G. A. H., Rowlinson, J. S. şi Wilkinson, V. J., Proc. Roy. Soc. London, A **196**, 1949, p. 113.
32. Fox, J. H. P. şi Lambert, J. D., idem. A **210**, 1952, p. 557.
33. Lambert, J. D., Disc. Faraday Soc., **15**, 1953, p. 226.
34. Lamber, J. D., Murphy, S. J., şi Sandy, A. P., Proc. Roy. Soc. London, A **226**, 1954, p. 394.
35. Lambert, J. D., Clarke, J. S., Duke, J. F., Hicks, C. L., Lawrence, S. D., Morris, D. M. şi Shone, M. G. T., idem, A **249**, 1959, p. 414.
36. Prausnitz, J. M. şi Carter, W. B. Amer. Inst. Chem. Eng. J. **6**, 1960, p. 611.
37. Vetere, A., Cojutti, A. şi Saramucci, M. A., Chem. Eng. Sci., **30**, 1975, p. 301.
38. Vîlcu, R. şi Bîrhală, A., Caracterizarea termodinamică a unor vapori organici asociaţi, din date de coeficienţi de virial, Lucrările mesei rotunde ECHILIBRE LICHID-VAPORI, Ploieşti, 1975.
39. Cheh, H. Y., O'Connell, J. P. şi Prausnitz, J. M., Canad. J. Chem., **44**, 1966, p. 429.
40. O'Connell, J. P. şi Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Fundam. **8**, 1969, p. 453.
41. Lee, C. S., O'Connell, J. P., Myrat, C. D. şi Prausnitz, J. M., Canad. J. Chem, **48**, 1970, p. 2993.
42. Moore, L. S. şi O'Connell, J. P., J. Phys. Chem., **76**, 1972, p. 890.

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 24.

Perfluorhalogenorgano- Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 3. Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

Gmelin. Tratat de chimie anorganică. Supliment la ediţia. 8-a. Vol. 24. Compuşii perfluorhalogenorganici ai elementelor din grupele principale. Partea a 3-a. Compuşii fosforului, ai arseniului, ai antimoniului şi ai bismutului.

Editura Springer, Berlin, 1975, 233 pag.

Dintre cele patru volume (9, 12, 24 şi 25), care tratează despre compuşii perfluorhalogenorganici ai elementelor din grupele principale ale sistemului periodic, volumul 24 cuprinde fizica şi chimia compuşilor perfluorhalogenorganici ai P, As, Sb şi Bi, iar volumul 25 pe acei ai elementelor din grupele principale 1—4 (minus carbonul). Indexul cu formulele compuşilor din aceste 2 volume (24 şi 25) se află în vol. 25.

În prima partea a volumului 24 sînt descrişi compuşii perfluorhalogenorganici ai fosforului cuprinzînd prepararea, proprietăţile fizice, reacţiile chimice. Studiul este bogat ilustrat cu diagrame de structuri cristalografice sau moleculare, iar reţelele aromatice sau heterociclice, cît şi reţelele parţial sau total hidrogenate sînt reprezentate fără atomii de hidrogen, aşa cum se obişnuieşte în notaţia chimiei organice moderne. Materialul este expus pe baza sistemului de clasificare GMELIN. O bogată bibliografie atestă datele expuse în cele 19 familii de compuşi descrişi în această parte a lucrării.

În continuare se prezintă compuşii perfluorhalogenorganici ai arseniului, studiaţi după aceeaşi schemă — preparare, proprietăţi fizice, reacţii chimice — şi grupaţi în 10 familii. Apoi, sînt descrişi compuşii perfluorhalogenorganici ai stibiului şi ai bismutului. Literatura de specialitate indicată în acest volum acoperă datele pînă la sfîrşitul anului 1973, în multe subiecte fiind chiar mai recentă.

VIORICA ANTOHI

IANCU HORESCU
CORNELIA IDIȚOIU

Descompunerea hidroperoxicumenului catalizată de rășini schimbătoare de ioni de tipul Vionit-CS.

II. Cinetica reacției în diferiți solvenți*

D.C. 547.537 : 66.092

The effect has been studied of some solvents (simple or in the presence of some addition agents), especially with different polarities, as well as the effect of the reaction products — phenol and acetone — on the kinetics of the catalytic splitting phase of hydroperoxicumen (H.P.C.) with CS-21 type cationic resin.

Într-o lucrare anterioară, s-a constatat că dintre tipurile de cationiți puternic acizi indigeni, Vionit CS-21 a fost cel mai activ în calitate de catalizator al reacției de scindare la fenol și acetonă, a hidroperoxicumenului (H.P.C.) [1].

Continuînd studiul etapei de scindare pe catalizatorul amintit, s-a urmărit influența naturii mediului și a cîtorva adaosuri asupra cineticii de reacție, în scopul dirijării și controlării acestui proces cu un puternic efect exotermic [2] și deosebită importanță industrială [3].

Din datele de literatură, reiese că în cataliza acidă omogenă, cinetica descompunerii H.P.C. la fenol și acetonă, este afectată într-o măsură destul de mare de natura mediului [3—5]. Însăși produșii de reacție, fenolul și acetona, influențează viteza reacției acid catalizate, în moduri care depind de natura solventului folosit [3].

În cazul catalizei acide eterogene cu rășini cationice, sau mai precis cu grupări —SO_3H legate într-o matrice macromoleculară insolubilă, efectul general al mediului, poate diferi mult față de cel al catalizei acidobazice generale omogene [6]. Efectul de eterogenizare a reacțiilor catalitice omogene [7] atrage după sine o serie de avantaje cum ar fi: separare ușoară a catalizatorilor din mediul de reacție; selectivitate mărită a catalizatorilor, deci produși mai puri lipsiți de secundari; creșterea vitezei de reacție raportată la echivalentul de grupări active; durabilitate în timp a catalizatorilor; coroziune micșorată în instalații; înlăturarea unor operații de neutralizare după reacție (consum suplimentar de substanțe și manoperă) etc. Cu toate acestea, apar și unele dezavantaje și limitări, legate mai ales de rezistența termică scăzută a catalizatorilor macromoleculari și de complicarea calculului de dimensionare-proiectare al instalațiilor, datorat eterogenității și echilibrului dintre faze. Apar greutăți în special la estimarea concentrației accesibile a catalizatorului, precum și a reactanților și produșilor pe suprafața acestuia. Toate aceste diferențe între cataliza acidă omogenă și eterogenă, fac imposibilă transpunerea concluziilor dintr-un caz în altul, fără o verificare prealabilă amănunțită.

Ținînd cont de cele prezentate, în această lucrare s-a urmărit influența cîtorva solvenți (simpli și în prezența unor adaosuri) în special cu polarități diferite, precum și a produșilor de reacție fenolul și acetona, asupra cineticii fazei de scindare catalitică a H.P.C. cu rășină cationică de tipul CS-21.

Partea experimentală

Materialele folosite pentru experiențe au fost:
— Vionit-CS-21 — cationit puternic acid, macroporos, forma ionică de livrare H^+, capacități de schimb $\sim 4{,}3$ mval $\cdot g^{-1}$, produs indigen. Cationitul s-a uscat la aer, s-a sortat granulometric reținînd fracțiunea 0,5—0,6 mm. Aceasta s-a spălat cu apă distilată, s-a trecut în forma Na^+ cu NaCl de 5% (în apă deionizată), a urmat din nou o spălare (apă deionizată) după care, tratare cu HCl de 5% în apă deionizată pentru reducerea în forma H^+ și spălare cu apă deionizată pînă la reacție neutră a efluentului. După uscarea la aer, s-a procedat la determinarea acidității totale, conform metodei lui Fisher-Kunin [8]. S-a găsit valoarea 4,32 mval $\cdot g^{-1}$. În continuare, catalizatorul astfel preparat s-a uscat la vacuum ($\sim$ 10 mm Hg) și 90°C, pentru îndepărtarea completă a apei ($\sim$ 6 ore). Catalizatorul uscat, a fost păstrat în recipiente închise, întroduse în exicatoare pentru evitarea absorbției umidității atmosferice.
— Solvenții și adaosurile, acetona, dioxanul, clorbenzenul, toluenul, izopropilbenzenul de puritate p.a., au fost redistilate și menținute în exicatoare mari cu $CaCl_2$. Fenolul de puritate p.a. a fost sublimat.
— Reactantul, hidroperoxicumenul (H.P.C.) de 80% produs indigen a fost purificat prin intermediul sării sale de Na^+, conform metodei lui Hock și Lang [9]. Puritatea obținută, determinată iodometric [10], a fost de 99,3%.

Reacția s-a efectuat într-un reactor static cu agitare magnetică, termostatat. Reactorul a fost prevăzut

* Lucrare comunicată la a 4-a Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată.

cu sistem de refluxare (pentru înlăturarea mai eficace a căldurii de reacție), termometru și închidere cu șlif pentru luarea probelor. Refrigerentul pentru refluxare a fost închis cu un tub conținînd site moleculare, pentru a evita umiditatea atmosferică. Modul de lucru a fost următorul: 50 ml solvent, împreună cu adaosurile și 0,25 g catalizator s-au introdus în reactor și s-au lăsat pentru gonflarea catalizatorului 5—6 ore. Apoi s-a început termostatarea, iar cînd mediul a atins temperatura de reacție (precizia măsurării temperaturii a fost ± 0,1°C) s-a pornit agitarea. Reactantul s-a introdus cu ajutorul unei seringi, iar timpul s-a măsurat cu cronometrul din momentul introducerii H.P.C. Urmărirea reacției s-a făcut scoțînd probe de 200 μl cu ajutorul unei seringi și dozînd iodometric H.P.C. [10]. Dozarea produșilor de reacție s-a făcut cromatografic [11]. Urmărirea reacției s-a făcut de obicei pînă la 80% H.P.C. reacționat din cantitatea inițială. Deși nu s-au făcut încercări sistematice de rezistență în timp a catalizatorului Vionit CS-21, s-a constatat o ușoară sfărîmare a acestuia datorită agitării, în special în dioxan. Atunci cînd s-a lucrat la temperaturi de 20—30°C, catalizatorul a putut fi folosit 2—3 cicluri consecutive, după prealabila spălare cu solvent. În acetonă și amestecuri fenol-acetonă, unde reacția de descompunere a fost rapidă, uneori la introducerea reactantului, s-a observat o creștere a temperaturii cu 1—2°C timp de 10—30 s, pînă cînd termostatarea înlătura excesul de căldură. În toate încercările făcute, singurii produși de reacție identificați cromatografic [11] la sfîrșitul reacției, au fost fenolul și acetona.

Rezultate și discuții

Presupunînd o ecuație cinetică de forma generală:

$$-\frac{d[H.P.C.]}{dt} = k_{(\alpha+\beta)} \cdot [cat.]^{\alpha} [H.P.C.]^{\beta} \qquad (1)$$

în care:

[H.P.C.] este concentrația hidroperoxicumenului (mol · l.$^{-1}$);
[cat.] — concentrația catalizatorului (val · l^{-1});
$k_{(\alpha+\beta)}$ — constanta vitezei de reacție de ordinul ($\alpha + \beta$);
α și β — exponenți întregi sau fracționari.

În prima serie de experiențe s-a ales drept solvent acetona, din următoarele motive:

1. Este un bun solvent atît pentru H.P.C. cît și pentru fenolul rezultat.

2. Constituie unul din produșii rezultați din reacție (de neechilibru) și deci nu introduce componenți suplimentari în sistem.

3. Are tensiune de vapori înaltă și temperatură de fierbere joasă, ceea ce poate fi folosit cu succes la înlăturarea marii călduri de reacție ($\Delta H \cong 61$ kcal · · mol^{-1}).

4. Gonflează bine cationiții tip gel, iar pe cei macromoleculari cu grad mai mare de reticulare de tipul Vionitului CS-21, se absoarbe bine (din cauza formării legăturilor de hidrogen între grupările carbonilice ale acetonei și cele sulfonice ale cationitului polistiren divinilbenzensulfonic [12].

5. Fiind un solvent destul de polar ($\varepsilon = 20,7$ la 25°C), s-a presupus că ar putea avea un efect pozitiv asupra disocierii grupării catalitice și respectiv asupra activității sale.

În vederea stabilirii ecuației cinetice pentru proces, s-a lucrat la început cu o cantitate constantă de catalizator (5 g/l), la temperaturi cuprinse între 20 și 50°C (nr. 1, tabelul 1).

Tabelul 1

VARIAȚIA CONSTANTEI DE VITEZĂ APARENTE k^*, PENTRU REACȚIA SCINDĂRII H.P.C. LA FENOL ȘI ACETONĂ PE VIONIT CS-21, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI NATURA ADAOSURILOR. $[H.P.C.]_0 = 0,1$ mol.l^{-1}, SOLVENT = ACETONA + ADAOSURI; [cat..] = 5 g.l^{-1}

Nr. crt.	Mediul de reacție	$k \times 10^2$, min^{-1}				
		10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
1	Acetonă	—	0,71	1,95	4,70	9,55
2	Acetonă + fenol (1,34 mol.l^{-1})	1,02	2,98	7,23	15,80	—
3	Acetonă + fenol (4,0 mol.l^{-1})	3,90	9,24	22,30	—	—
4	Acetonă + toluen (0,1 mol.l^{-1})	—	—	—	3,60	—
5	Acetonă + cumen (0,1 mol.$^{-1}$)	—	—	—	3,10	—
6	Acetonă + apă (0,44 mol.l^{-1})	—	—	—	1,03	—
7	Acetonă + etanol (0,44 mol.l^{-1})	—	—	—	1,52	—

Concentrația inițială a reactantului a fost de 0,1 mol · l^{-1}, în toate experimentările efectuate. La fiecare din cele patru temperaturi, cinetica de reacție a fost bine descrisă de ecuația de ordinul I în raport cu hidroperoxidul:

$$-\frac{d[H.P.C.]}{dt} = k^* [H.P.C.] \qquad (2)$$

în care:

$$k^* = k_{(\alpha+\beta)} [cat.]^{\alpha} \qquad (3)$$

este constanta aparentă de reacție. Aceasta înseamnă că exponentul β din ecuația (1) a fost găsit $\beta = 1$, în condițiile noastre.

Într-o altă serie de experiențe (tabelul 2) s-a urmărit stabilirea ordinului de reacție față de catalizatorul Vionit CS-21. În acest scop, plecînd de la ecuația constantei aparente de reacție (3) și logaritmînd, se obține:

$$\lg k^* = \lg k_{(\alpha+\beta)} + \alpha \lg [cat.] \qquad (4)$$

Considerînd două concentrații de catalizator a căror raport este „n", un număr oarecare și determinînd experimental pe k^* pentru fiecare din ele, se poate scrie pentru α, următoarea relație de calcul:

$$\alpha = \frac{\lg k_n^* - \lg k_1^*}{\lg n} \qquad (5)$$

care nu implică valorile exacte ale concentrațiilor catalizatorului ci doar rapoartele acestora într-o serie de experiențe. În vederea calculării lui α, s-a urmărit cinetica reacției la 30°C, la o concentrație inițială de H.P.C. de 0,1 mol · l^{-1} în acetonă și la cantități variabile de catalizator, așa cum rezultă din tabelul 2. Valorile lui k^* determinate din grafice

Tabelul 2

DEPENDENȚA CONSTANTEI APARENTE DE REACȚIE k^* DE CANTITATEA DE CATALIZATOR VIONIT CS-21. DETERMINAREA ORDINULUI DE REACȚIE α FAȚĂ DE CATALIZATOR, t = 30°C, $[H.P.C.]_0$ = = 0,1 mol. l^{-1}, SOLVENT = ACETONĂ

Nr. crt.	Cantitatea catalizator g.l^{-1}	$k^* \cdot 10^3$ min^{-1}	lg k^*	lg n^1	α	α mediu
1	2,5	0,98	−2,0087	—	—	0,998 ± 0,04
2	5,0	1,95	−1,7099	$3{,}01.10^{-1}$	0,9926	
3	10,0	3,94	−1,4045	$6{,}02.10^{-1}$	1,0037	
4	15,0	5,85	−1,2328	$7{,}781.10^{-1}$	0,9972	
5	20,0	7,83	−1,1051	$9{,}031.10^{-1}$	0,9995	

de tipul lg [H.P.C.] = $\varphi(t)$, s-au înlocuit în relația (5) și s-au calculat valorile α trecute în tabelul 2. Se constată că pentru toate experimentările s-a obținut cu o bună aproximație $\alpha = 1$. Ordinul global de reacție este deci 2, deoarece atît α cît și β din ecuația (1) au fost găsite a avea valoarea 1. Înseamnă că $k_{(\alpha+\beta)} = k_{II}$. Extrapolînd datele tabelului 2, s-a găsit pentru constanta de viteză k_{II} a reacției necatalizate în acetonă la 30°C valoarea de $k^0_{II} = 3{,}47 \times 10^{-5}$ (min^{-1}). Cu acestea, ecuația cinetică (1) s-a transformat în:

$$-\frac{d\,[H.P.C.]}{dt} = k_{II}\,[cat.]\,[H.P.C.] \qquad (6)$$

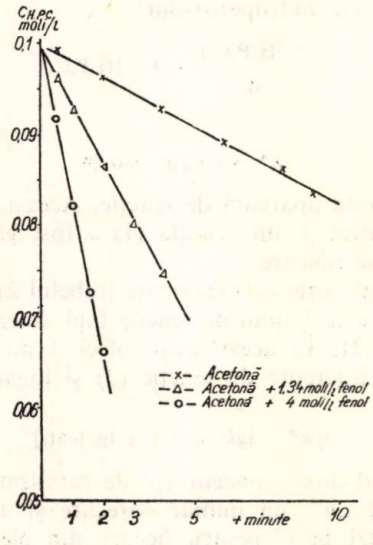


Fig. 1. Influența adaosurilor de fenol asupra cineticii descompunerii H.P.C. în acetonă catalizată de Vionit CS−21. Condiții: $[H.P.C.]_0$ = 0,1 mol/l; t = 30°C; [cat] = 5 g/l.

Din motive de simplificare a calculelor s-au folosit totuși constantele aparente de reacție $k^* = k_{II}\,[cat]$, deoarece s-a lucrat în continuare cu cantități constante de catalizator 0,5 g · l^{-1} și concentrații inițiale de reactorul $[H.P.C.]_0$ = 0,1 mol · l^{-1}, constante.

În seria de experiențe 2,3, din tabelul 1 și în figura 1, s-a urmărit influența adaosurilor de fenol (produs de reacție) asupra cineticii de reacție. S-a constatat un puternic efect de accelerare datorat fenolului. Astfel, la 30°C, la un adaos de 1,34 mol · l^{-1} fenol, k^* a crescut de 3,7 ori, iar la un adaos de 4 mol · l^{-1} fenol de 11,43 ori, față de k^* în acetonă pură. Acest fapt sugerează un efect de autoaccelerare a reacției, datorat produsului de reacție fenolul —, care în curbele noastre cinetice este neobservabil, datorită concentrațiilor inițiale mici de reactant. Efectul găsit ar putea însă oferi o explicație pentru constatările făcute de V o d n a r [13], care, lucrînd cu concentrații mari de H.P.C. inițial (3,07; 2,52; 1,46; 1,294 moli · l^{-1}) în cumen la 70°C, folosind drept catalizator Vionit CS-2, observă o influență foarte mare a concentrației inițiale asupra vitezei de reacție. Aceasta se poate explica prin puternicul efect de autoaccelerare pe care îl produc în aceste condiții cantitățile mari de fenol rezultate din reacție. Același efect a mai fost observat și cu altă ocazie [1], cînd lucrînd cu concentrații inițiale $[H.P.C.]_0$ = 0,4 mol · l^{-1}, curbele cinetice au prezentat inflexiuni.

Dimpotrivă, adaosurile de toluen (0,1 mol · l^{-1}), de izopropilbenzen (0,1 mol · l^{-1}), de apă (0,44 mol · l^{-1}) și de alcool etilic (0,44 mol · l^{-1}) date în tabelul 1 (experiențele 4, 5, 6, 7), au micșorat viteza de reacție (k^*), și anume: toluenul, la 40°C, de ~ 1,3 ori, cumenul de 1,51 ori (față de k^* în acetonă pură), iar apa de 4,56 ori, respectiv alcoolul etilic de 3,1 ori, față de k^* fără adaos.

Acțiunea inhibitoare a apei nu surprinde, ea avînd același efect în majoritatea reacțiilor catalizate de rășini polistirensulfonice [6, 14]. Explicația constă în blocarea de către apă a grupărilor active sulfonice, din cauza marii aviditați a acestora pentru apă. Pe de altă parte, efectul inhibitor al apei a fost observat și în cataliza acidă omogenă [3, 14, 15], a descompunerii H.P.C. Atît apa cît și alcoolul etilic, fiind baze mai puternice decît hidroperoxidul, intră în competiția pentru protonul catalizator al reacției. Drept urmare, are loc o micșorare a numărului de centri activi (pe catalizatorul eterogen) sau de protoni disponibili (în mediu omogen), iar ca efect observabil, o micșorare a vitezei de reacție [3, 6, 16]. În cazul particular al acestei reacții catalizate eterogen, se poate admite că efectul inhibitor al apei se datorează și faptului că H.P.C. (insolubil în apă) își va micșora foarte mult concentrația în porii catalizatorului îmbibat cu apă, din cauza unor constante de repartiție între faze defavorabile.

Acțiunea inhibitoare a hidrocarburilor aromatice toluenul și izopropilbenzenul, se explică probabil printr-un efect de diluare a H.P.C. pe catalizator. Ea a fost observată și de R a z u v a e v [16] pentru hidrocarburile benzen, toluen, meta și paraxilen și *n*-nonan. Lucrînd cu rășini KU-2 în calitate de catalizator al reacției și dioxan drept solvent, el a observat că acțiunea inhibitoare a hidrocarburilor amintite a

crescut cu creşterea greutăţii moleculare. Şi în cazul nostru, acţiunea inhibitoare a izopropilbenzenului a fost ceva mai mare decît a toluenului.

Următorul solvent selecţionat a fost 1,4-dioxanul, eter ciclic cu o simetrie înaltă, o constantă dielectrică ε cam de 10 ori mai mică decît a acetonei şi un bun solvent pentru toţi componenţii sistemului. Rezultatele obţinute pentru experienţele executate în 1,4-dioxan drept solvent, sînt trecute în tabelul 3.

Tabelul 3

VARIAŢIA CONSTANTEI DE VITEZĂ APARENTĂ k^* ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI ADAOSURILE DE PRODUŞI DE REACŢIE, PENTRU REACŢIA SCINDĂRII H.P.C. LA FENOL ŞI ACETONĂ PE VIONIT CS-21. SOLVENT = 1,4 DIOXAN + ADAOSURI; $[H.P.C.]_0 = 0{,}1$ mol.l^{-1}, [cat.] = 5 g.l^{-1}

Nr. crt.	Mediul de reacţie	$k^* \cdot 10^3$, min^{-1}			
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
1	1,4-Dioxan	0,24	0,60	1,20	2,40
2	Dioxan + acetonă (0,1 mpl.l^{-1})	—	—	1,50	—
3	Dioxan + fenol (0,1 mol.l^{-1})	—	—	1,38	—
4	Dioxan + Am* (0,1 mol.l^{-1})	0,27	0,72	1,41	2,91
5	Dioxan + Am (0,5 mol.l^{-1})	0,48	1,14	2,70	4,74
6	Dioxan + Am (1,0 mol.l^{-1})	0,65	1,44	2,87	6,83
7	Dioxan + Am (1,8 mol.l^{-1})	9,90	1,98	4,37	10,55

* Am = amestec echimolecular fenol—acetonă

În seria nr. 1 de experienţe lucrîndu-se în solvent pur, s-a observat la toate temperaturile, o scădere a lui k^* de ~ 3 ori faţă de constantele corespunzătoare în acetonă. Introducînd un adaos de 0,1 moli · l^{-1} acetonă în dioxan, k^* la 40°C a crescut de 1,25 ori faţă de dioxanul pur. Fenolul adăugat în aceeaşi concentraţie şi la aceeaşi temperatură, a accelerat de asemenea reacţia, dar numai de 1,15 ori. Constatînd că ambii produşi de reacţie au accelerat reacţia, în continuare s-au făcut încercări privind influenţa adaosurilor de amestec echimolecular fenol-acetonă asupra reacţiei (nr. 4, 5, 6, 7 — tabelul 3 şi figura 2). Introducerea unor cantităţi crescînde din amestecul echimolecular al produşilor de reacţie, a dus pentru toate temperaturile, la o creştere a valorilor k^* aproximativ proporţională cu concentraţiile adăugate. Prin extrapolare s-au putut calcula din aceste variaţii ale lui k^* cu cantităţile de amestec echimolecular fenol-acetonă, valorile k^* pentru dioxan pur, care au fost ceva mai mari decît cele obţinute experimental în seria de experienţe nr. 1, tabelul 3.

Folosind drept catalizator cationitul KU-2 şi lucrînd în dioxan-1,4 drept solvent, autorii sovietici Razuvaev şi Shushunov [16], observă efecte similare de autoaccelerare a procesului de descom-

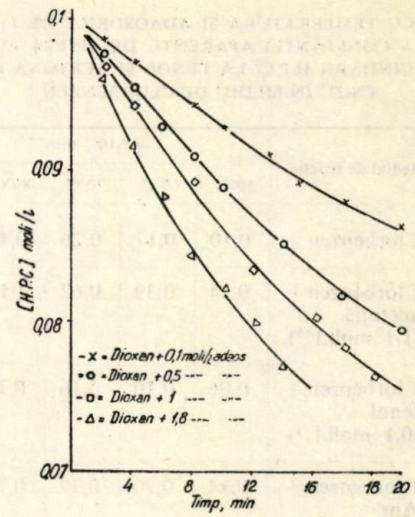


Fig. 2. Influenţa adaosurilor de amestec echimolecular fenol-acetonă, asupra cineticii descompunerii H.P.C. în dioxan, catalizată de Vionit CS-21. Condiţii: $[H.P.C.]_0 = 0{,}1$ moli/l ; $t = 30°C$; [cat.] = 5g/l.

punere a H.P.C., datorat ambilor produşi de reacţie fenolul şi acetona. În vederea comparării activităţii Vionitului CS-21 (macroporos, de porozitate medie şi capacitate de schimb 4,32 m · val · g^{-1}) cu cea a cationitului KU-2 (tip gel cu o capacitate de schimb 5,1 mval · g^{-1})[17], s-au calculat constantele k_{II} (s^{-1} · val^{-1}) pentru cîteva condiţii similare. Astfel, la 40°C în dioxan-1,4, pentru Vionit CS-21, $k_{II} = 9{,}26 \times 10^{-3}$ (s^{-1} · $val.^{-1}$) iar pentru cationitul KU-2 $k_{II} = 7{,}84 \times 10^{-3}$ (s^{-1} · $val.^{-1}$). Pentru reacţia în mediu de dioxan plus 0,5 mol · l^{-1} amestec echimolecular fenol-acetonă la 40°C, constantele au fost, pentru Vionit CS-21, $k_{II} = 2{,}09 \times 10^{-2}$ iar pentru KU-2, $k_{II} = 1{,}8 \times 10^{-2}$.

Activitatea ceva mai mare a cationitului CS-21, raportată la echivalentul de grupări active —SO_3H, se presupune a se datora porozităţii mărite a primului.

Un alt solvent încercat, cu o polaritate intermediară între acetonă şi dioxan, dar cu posibilităţi micşorate de a forma legături de hidrogen cu componenţii sistemului, a fost clorbenzenul. Viteza reacţiei în acest solvent a fost surprinzător de mică. Pînă la 50°C, practic nu s-a observat descompunere, dacă restul parametrilor au fost menţinuţi constanţi. La 50°C, viteza reacţiei a fost de ~24 ori mai mică decît în dioxan şi de 95,5 ori mai mică decît în acetonă (tabelele 1, 3 şi 4).

Influenţa adaosului de acetonă şi de fenol asupra reacţiei se prezintă în figura 3. La un adaos de 0,1 mol. l^{-1}, acetona şi la 50°C viteza a crescut de ~2,4 ori faţă de cea în clorbenzen pur, iar adaosul de fenol în aceeaşi concentraţie a diminuat-o de 1,6 ori. Amestecul echimolecular fenol-acetonă, a accelerat de asemenea reacţia, dar într-o măsură mai mică decît acetona (tabelul 4).

Rezultatele neaşteptate, obţinute în acest solvent, au dovedit că polaritatea mediului, nu este proprietatea care determină activitatea catalizatorului, aşa cum s-a presupus iniţial (deoarece clorbenzenul este

Tabelul 4

VARIAŢIA CU TEMPERATURA ŞI ADAOSURILE DE FENOL SAU ACETONĂ A CONSTANTEI APARENTE DE VITEZĂ k^*, PENTRU REACŢIA SCINDĂRII H.P.C. LA FENOL ŞI ACETONĂ PE VIONIT CS-21, ÎN MEDIU DE CLORBENZEN

Nr. crt.	Mediul de reacţie	$k^*.10^3$, min^{-1}				
		50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
1	Clorbenzen	0,10	0,17	0,26	0,49	0,77
2	Clorbenzen + acetonă (1,1 moli.l^{-1})	0,24	0,39	0,62	1,18	1,85
3	Clorbenzen + fenol (0,1 moli.l^{-1})	0,06	0,10	0,16	0,30	0,46
4	Clorbenzen + Am (0,1 moli.l^{-1})	0,14	0,20	0,39	0,74	1,16

mai polar decît dioxanul, (tabelul 5). Este probabil că posibilitatea de formare a legăturilor de hidrogen între solvent-catalizator, solvent-reactant sau solvent-produşi să fie mai importantă. Pentru a dovedi aceasta, desigur, încercări suplimentare trebuie făcute şi în alţi solvenţi. Un lucru este însă sigur, că astfel de legături de hidrogen între fenol-acetonă, fenol — H.P.C., fenol—catalizator, acetonă—catalizator, acetonă — H.P.C. şi desigur catalizator—H.P.C., există. Probabil că ele duc chiar la formarea unor complecşi mai mult sau mai puţin stabili, aşa cum s-a dovedit în cazul acetonei cu acidul benzensulfonic [5,18]. Este probabil ca acest fel de interacţiuni să fie cauza activităţii mărite a Vionitului CS—21 în acetonă şi în mediile de fenol-acetonă.

Calcularea tuturor constantelor aparente de viteză k^* din tabelele 1—4, s-au făcut cu ajutorul pantelor

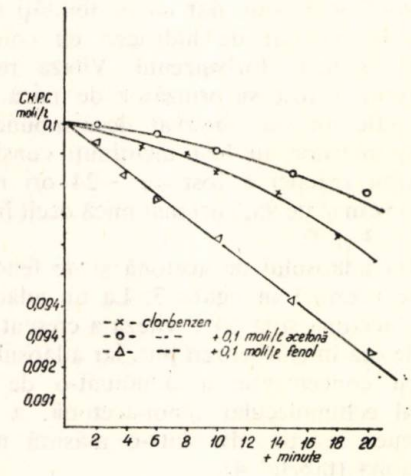


Fig. 3. Influenţa adaosurilor de fenol şi acetonă asupra descompunerii H.P.C. în clorbenzen, catalizată de Vionit CS-21. Condiţii: $[H.P.C.]_0 = 0,1$ moli/l. $t = 60°C$; [cat.] = 5 g/l.

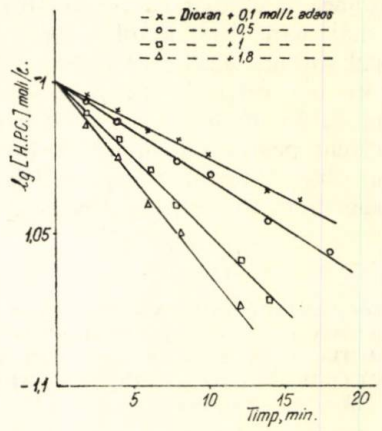


Fig. 4. Influenţa cantităţilor de fenol şi acetonă adăugate, asupra constantei de viteză a descompunerii H.P.C. în dioxan, catalizată de Vionit CS-21. Condiţii: $[H.P.C.]_0 = 0,1$ mol/l.; [cat] = 5 g/l; $t = 30°C$.

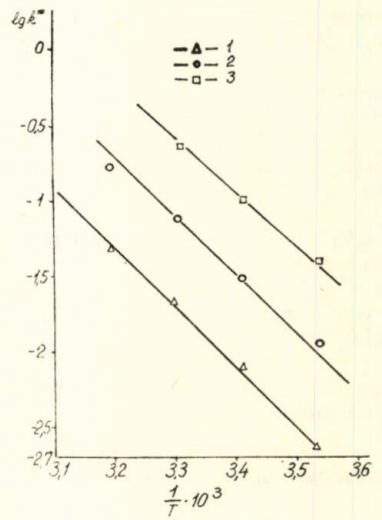


Fig. 5. Variaţia constantei de viteză aparente k^* în funcţie de $1/T$, în condiţiile seriilor de experienţe 1—3 din tabelul 1.

dreptelor de tipul celor din figura 4, prin reprezentarea grafică a datelor $lg[H.P.C.] = \varphi$ (timp) (min).

Pe baza ecuaţiei lui Arrhenius, reprezentînd grafic $lg\ k^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ s-au obţinut graficele din figurile 5, 6 şi 7. Din acestea prin metoda obişnuită, s-au calculat energiile de activare aparente E^* şi factorii preexponenţiali aparenţi A^* în diferitele medii cercetate. Rezultatele acestor calcule, precum şi polarităţile mediilor la 25°C sînt prezentate în tabelul 5.

Din analiza datelor prezentate, se constată că nu se poate face o corelare între polarităţile mediilor, (ε) şi constantele de viteză aparentă k^* a reacţiei, aşa cum s-a presupus iniţial.

Energiile de activare oscilînd între valorile 18 200 cal. mol^{-1} şi 12 400 cal. $mol.^{-1}$, sînt cele mai mari în mediile de acetonă şi cele mai mici în cele de clorbenzen, cu toate că vitezele de reacţie sînt mult mai mari în acetonă decît în clorbenzen.

Tabelul 5

INFLUENȚA MEDIULUI DE REACȚIE ASUPRA MĂRIMILOR k^*, E^* și A^* ÎN REACȚIA SCINDĂRII H.P.C. LA FENOL ȘI ACETONĂ PE VIONIT CS-21.

Nr. crt.	Mediul de reacție	25°C ε	Domeniul de temperatură	E^* cal. mol^{-1}	Factor preexponențial		$k^* \cdot 10^{-2}$ min^{-1},	Temperatura °C,
					lg A^*	A^*		
1	Acetonă	20,7	10—50	18 200	11,57	$3,71 \times 10^{11}$	9,55	50
2	Acetonă + fenol (1,34 moli.l^{-1})	19,6	10—40	17 000	11,60	$1,15 \times 10^{11}$	15,80	40
3	Acetonă + fenol (4 moli.l^{-1})	17,5	10—30	14 800	9,98	$9,55 \times 10^{9}$	22,30	30
4	1,4-Dioxan	2,20	20—50	14 800	8,28	$1,90 \times 10^{8}$	2,40	50
5	Dioxan + Am (0,1 moli.l^{-1})	2,40	20—50	14 900	8,43	$2,69 \times 10^{8}$	2,91	50
6	Dioxan + Am (0,5 moli.l^{-1})	2,80	20—50	15 000	8,73	$5,37 \times 10^{8}$	4,74	50
7	Dioxan + Am (1,0 moli.l^{-1})	3,30	20—50	15 000	8,93	$8,51 \times 10^{8}$	6,83	50
8	Dioxan + Am (1,8 moli.l^{-1})	4,00	20—50	15 000	9,12	$1,38 \times 10^{9}$	10,55	50
9	Clorbenzen	5,70	50—90	12 500	5,38	$2,40 \times 10^{5}$	0,10	50
10	Clorbenzen + acetonă (0,1 moli.l^{-1})	5,90	50—90	12 500	5,74	$5,50 \times 10^{5}$	0,24	50
11	Clorbenzen + fenol (0,1 moli.l^{-1})	5,80	50—90	12 400	5,10	$1,02 \times 10^{5}$	0,06	50

Am = amestec echimolecular fenol-acetonă

Pe de altă parte factorii preexponențiali aparenți A^*, avînd valori cuprinse între 10^{12} și 10^5, variază în ordine simbată cu energiile de activare aparente E^*. Din această cauză variația constantei de viteză k^* cu temperatura, nu se datorează exclusiv variației energiei de activare E^* cu temperatura ci și variației factorului preexponențial A^*.

Întrucît factorul preexponențial și energia de activare modifică antisimbat constanta de viteză, variația lor simbată duce la un efect de compensare a vitezei de reacție.

Efectul de compensare între E^* și A^* se constată mai pregnant pentru mediile de clorbenzen și dioxan, modificate cu adaosuri de fenol și acetonă sau amestec echimolecular al acestora. Mai mult chiar, în cîteva cazuri, variația constantei de viteză prin modificarea mediului, se datorește exclusiv modificării lui A^*, deoarece E^* a rămas constant.

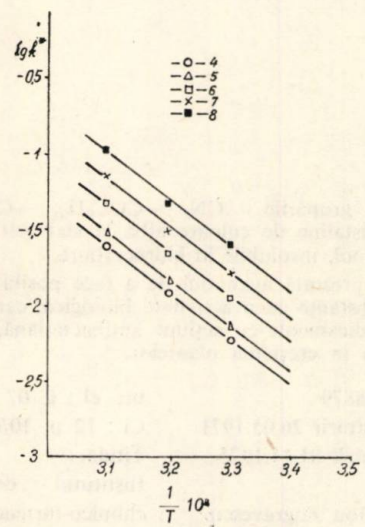


Fig. 6. Variația constantei de viteză k^* în funcție de $1/T$, în condițiile seriilor de experiențe 4—8 din tabelul 1.

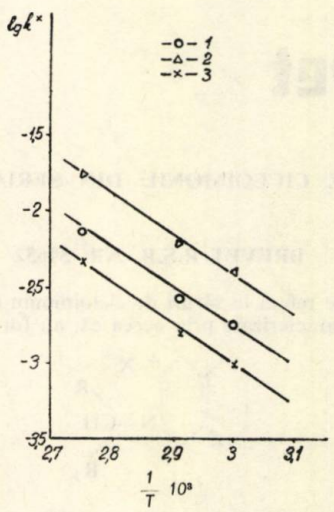


Fig. 7. Variația constantei de viteză k^* în funcție de $1/T$, în condițiile seriilor de experiențe 1—3 din tabelul 2.

Ţinînd cont de teoria vitezelor absolute de reacţie conform căreia:

$$v = \frac{kT}{h} \exp.\left\{\frac{\Delta S^*}{R}\right\} \exp.\left\{-\frac{\Delta H^*}{R}\right\} \qquad (7)$$

Se poate presupune că prin modificarea mediului reactant în cazul reacţiei de scindare catalitică pe răşini schimbătoare de ioni a H.P.C., factorul entropic exp. $\left\{\frac{\Delta S^*}{R}\right\}$ care intră în compoziţia lui A^*, poate avea uneori, un rol chiar mai mare decît cel energetic exp. $\left\{-\frac{\Delta H^*}{R}\right\}$, asupra vitezei de reacţie.

Concluzii

Cinetica scindării catalitice a hidroperoxicumenului la fenol şi acetonă pe catalizator Vionit CS—21, a fost puternic afectată de natura mediului de reacţie.

S-a constatat un puternic efect de autoaccelerare datorat produşilor de reacţie, în mediile de acetonă şi 1,4—dioxan. În mediile de clorbenzen, acetona a accelerat reacţia iar fenolul a diminuat-o.

Mediul de reacţie a influenţat cinetica reacţiei în special prin modificarea factorului preexponenţial aparent A^*.

S-a constatat un efect de compensare cinetic între energiile de activare aparente E^* şi factorii preexponenţiali A^*, datorat modificării mediului de reacţie.

Cele mai active medii de reacţie s-au găsit a fi amestecurile de fenol-acetonă.

Deoarece în toate cazurile studiate, singurii produşi de reacţie au fost fenolul şi acetona, înseamnă că mecanismul reacţiei nu s-a schimbat prin modificarea mediului.

Bibliografie

1. Idiţoiu, C. şi Militaru, C., Anal. Univ. Timişoara, vol. X-2, 1972, p. 11
2. Kozlov, N. A., Rabinovich, I. B. şi Melkii, A. V., Zhur. Priklad. Khim., **39**, 1966 p. 1383.
3. Karnojitzky, V. J., Chimie et Industrie, **93**, 1965, p. 529.
4. Shushunov, V. A. şi Shlyapnikov, Jn. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **151**, 1963, p. 869.
5. Shushunov, V. A. şi Maslenikov, V. P., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **176**, 1967, p. 1355.
6. Gates, B. C. şi Rodriguez, V. J., Catal., **31**, 1973, p. 27.
7. Bailar, J. C., Cat. Rev. — Sci. Eng., **10**, 1974, p. 17.
8. Fisher, S. şi Kunin, R., Analyt. Chem., **27**, 1955, p. 1191.
9. Hock, H., şi Lang, S., Ber., **77**, 1944, p. 257.
10. Raley, H., Rust, F. şi Vaughan, W. W., J. Am. Chem. Soc., **1948**, 1336.
11. Ruban, P. P. şi Korol, A. N., Zavod. Lab., **37**, 1971, p. 772.
12. Knözinger, K. şi Noller, H., Z. Physik. Chem. Neue Folge, **55**, 1967, p. 65.
13. Vodnar, G., Kulcsar, J., Toth, E. şi Pleşa, C., Rev. Chim., **19**, 1968, p. 120.
14. Burtzlaff, C., Felber, Ursula şi colab., J. Prakt. Chem., **28**, 1965, p. 305.
15. Shushunov, V. A. şi Shlyapnikov, Jn. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **128**, 1959, p. 341.
16. Razuvaev, G. H., Shushunov, V. A. şi Jablokov, V. A., Doklady, Akad. Nauk S.S.S.R., **139**, 1961, p. 1128.
17. Gros, I., Knall, F. şi Sava, L., „Schimbători de ioni —Tabele comparative, Ed. V", 1972.
18. Maslenikov, V. P. şi Shushunov, V. A., „Uspehi Himii Organichieskih Perekisnih Soedinenii i Autookislenia", Moskova, 1969, p. 184.

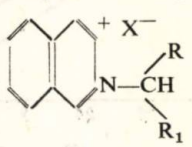
* * *

brevet

SĂRURI DE CICLOIMONIU DIN SERIA BENZPIRIDINELOR

BREVET R.S.R. NR. 59652

Invenţia se referă la săruri de cicloimoniu din seria benzpiridinelor, caracterizate prin aceea că, au formula generală:



în care simbolul X reprezintă un atom brom sau clor, simbolul R reprezintă un atom de hidrogen, sau simbolul $R = R_1$ reprezentînd grupările —CN, $—COC_6H_5$, $—COCH_3$. Sînt substanţe cristaline de culoare albă la slab gălbui, solubile în apă şi alcool, insolubile în hidrocarburi.

Invenţia prezintă avantajul de a face posibilă fabricarea unor noi substanţe cu o activitate biologică, care pot fi utilizate ca medicamente cu acţiune antibacteriană, hipotensivă ca inhibitori în creşterea plantelor.

Dosar nr. 68879
Data înregistrării 26.05.1971
Data publicării 01.11.1975

Autori:
Prof. chim. Ion Zugrăvescu
Conf. chim. Eugenia Rucinschi
Chim. Gheorghe Surpăţeanu

Int. cl.: C 07 D 51/04
Cl.: 12 p, 10/01

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti

MIRCEA MARINESCU

Producerea oxidului de azot în procesele difuzive de ardere

D.C. 661.98.002.2

Following an analysis of the kinetic models of nitrogen oxide formation in the diffusive combustion processes, the paper presents the main parameters which influence nitrogen conversion, namely temperature level, oxidant concentration, recycling of burnt gases and flowing regime. New criteria for establishing the optimum values of the air excess coefficients have thus been presented taking into account the reverse influence exerted by the coefficient value on nitrogen conversion in atmosphere and the fuel. A series of constructive suggestions for reducing the NO quantities are given and the scheme of an adequate burner is presented.

Alături de formarea particulelor de funingine, a oxidului de carbon şi a bioxidului de sulf, caracteristice proceselor de ardere, prezenţa în gazele arse a unor cantităţi mari de oxid de azot determină o sporire considerabilă a nocivităţii mediului ambiant, fapt care duce la modificări de ordin climatic şi biologic. Ca urmare a proceselor de fotoliză din atmosferă, oxidul de azot se transformă în bioxid de azot, gaz puternic coroziv şi deosebit de toxic, acţionînd direct asupra bronhiilor.

Formarea oxidului de azot în procesele de ardere este caracteristică atît flăcărilor difuzive cît şi celor cinetice, conversia lui fiind legată atît de azotul din atmosferă, cît şi de cel conţinut în combustibil.

Dintre combustibilii de natură organică, cărbunii bituminoşi conţin cel mai mare procent de azot (între 1 şi 1,75% [1]), acesta contribuind într-o măsură importantă la producerea oxizilor de azot; astfel, pentru o conversie de 100 %, fiecare procent de azot (în greutate) din combustibil, reprezintă circa 1 200 p.p.m. NO în gazele arse [1].

Formarea oxidului de azot din azotul molecular din aerul de ardere

În cazul flăcărilor difuzive, formarea oxidului de azot este condiţionată, după unii autori [2] de existenţa în zona de reacţie a unor concentraţii ridicate de radicali puternic oxidanţi O sau OH. După alţi autori [3], se pare că prezenţa radicalilor de tipul C_2 şi CH joacă un rol important în formarea unor compuşi intermediari HCN şi CN, care se pot transforma rapid în oxid de azot prin oxidare:

$$C_2 + N_2 \rightleftarrows 2\ CN \qquad (1)$$

$$CH + N_2 \rightleftarrows HCN + N \qquad (2)$$

Apariţia acidului cianhidric a fost, de altfel, observată în zona iniţială a flăcărilor, rezultînd că mecanismul de formare prezentat este preponderent în cazul flăcărilor cu un coeficient ridicat de exces de aer.

În regiunea din avalul zonei de reacţie, concentraţia atomilor liberi şi radicalilor O,H sau OH scade, crescînd în acelaşi timp ponderea compuşilor O_2, H_2, H_2O,CO_2,N şi N_2; în această zonă formarea oxidului de azot putînd fi pusă pe seama reacţiilor între N_2,N,O_2 şi O, conform modelului cinetic al lui Zeldovici [4]:

$$N_2 + O \rightleftarrows N + NO + 75\ kcal/mol \qquad (3)$$

$$N + O_2 \rightleftarrows NO + O + 7 \qquad (4)$$

O serie de autori, între care Kaufman [5] şi Wise [6], au completat modelul cinetic al lui Zeldovici cu reacţii suplimentare de formare a oxidului de azot, ca urmare a prezenţei în zona de reacţie a radicalilor O şi OH:

$$NO_2 \rightleftarrows NO + O + 36\ kcal/mol \qquad (5)$$

$$NO_2 + O \rightleftarrows NO + O_2 + \sim 0 \qquad (6)$$

$$N + OH \rightleftarrows NO + H + \sim 0 \qquad (7)$$

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows N_2O + O + 100 \qquad (8)$$

$$N_2O + O \rightleftarrows NO + O_2 + \sim 0 \qquad (9)$$

În cazul flăcărilor difuzive de hidrocarburi cu un coeficient ridicat de exces de aer, valorile concentraţiilor de radicali şi atomi activi (OH şi H) sînt reduse, astfel că modelul cinetic al formării oxidului de azot poate fi considerat că este descris de ecuaţiile (3), (8) şi (9). Corespunzător acestui model cinetic, viteza de formare a oxidului de carbon este:

$$\frac{d\,[NO]}{dt} = k_3\,[N_2]\,[O] + k_8\,[N_2]\,[O_2] \qquad (10)$$

în care k_3 şi k_8 reprezintă constantele cinetice corespunzătoare reacţiilor (3) şi (8).

Din această expresie rezultă efectul favorabil pe care-l are oxigenul în exces asupra procesului de formare a oxidului de azot. Viteza de formare a oxidului de azot este totuşi redusă, datorită energiei relativ mari de activare a reacţiilor (3) şi (8), de 75 şi, respectiv, de 100 kcal/mol, incompatibile cu nivelele relativ scăzute de temperatură din zona de reacţie, care se

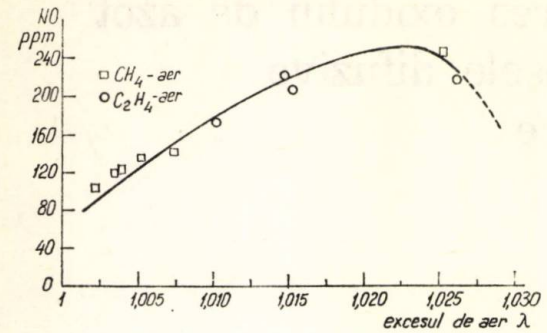


Fig. 1. Efectul coeficientului de exces de aer asupra cantității de oxid de azot format în zona de reacție a flăcărilor difuzive de gaz metan — aer și etenă—aer.

pot realiza pentru valori ridicate ale excesului de aer.

Flăcările difuzive cu un coeficient mic de exces de aer prezintă dimpotrivă, valori ridicate ale concentrațiilor de atomi și radicali liberi în zona de reacție, la care se adaugă și azotul atomic, mecanismul de conversie al azotului atmosferic în oxid de azot, putînd fi, în principal, controlat de ecuațiile (3), (4), (7), (8) și (9). Ca urmare a faptului că modelul cinetic prezentat presupune existența radicalilor și a atomilor activi formați în zona de reacție, rezultă că valoarea concentrației maxime de oxid de azot corespunde unei regiuni din avalul zonei de reacție. În plus, formarea oxidului de azot fiind legată de existența oxigenului atomic sau molecular, urmează că valoarea maximă a concentrației de NO se realizează pentru o valoare a excesului de aer mai mare decît unitatea. Această concluzie concordă bine cu rezultatele experimentale prezentate în figura 1, obținute în cazul flăcărilor difuziv-laminare de metan—aer și etenă—aer [7].

Rezultatele experimentale au arătat că evitarea unei conversii sporite a azotului atmosferic în oxid de azot este posibilă, între altele, prin recircularea gazelor arse, care echivalează pentru instalațiile de ardere alimentate cu aer, cu micșorarea cantității relative de oxigen. În cazul menținerii constante a conținutului inițial de oxigen, se constată de asemenea o micșorare a conversiei azotului în NO pe măsură ce crește gradul de recirculare a gazelor arse, ca urmare a unui proces de preîncălzire a combustibilului și aerului primar, datorită recirculării. Acest efect favorabil al recirculației gazelor arse este pus în evidență în figura 2, autorul obținînd în cazul flăcărilor difuziv-laminare de metan—aer o micșorare a concentrației de oxid de azot, pe măsură ce gradul de recirculare (r) a sporit:

$$r = \frac{m_r}{m_r + m_c + m_a}$$

unde:

m_r este cantitatea de gaze arse recirculate, kg;
m_c — cantitatea de combustibil, kg;
m_a — cantitatea de aer introdusă pentru ardere, kg.

Deși temperatura de ardere în cazul recirculării gazelor arse este mai mare, rezultă totuși o micșorare a cantității de oxid de azot ca urmare a unei posibile instabilități chimice a produselor intermediare rezultate prin combinarea azotului atomic cu radicalii O sau OH.

Formarea oxidului de azot din azotul din combustibil

Ca urmare a prezenței în combustibil a unor compuși în alcătuirea cărora intră azotul, el poate trece relativ ușor în gazele arse sub formă de NO.

Formarea oxidului de azot în acest caz se realizează în două etape legate de descompunerea moleculei de combustibil și eliberarea azotului, respectiv apariția unui agent oxidant (OH,O sau O_2) sub influența căruia azotul trece în NO. Deoarece azotul, în majoritatea cazurilor, nu este legat chimic de celelalte elemente componente ale combustibilului, mecanismul de formare a NO este independent de cel prezentat anterior, temperatura ne mai avînd un rol important în acest proces. Factorul determinant în conversia azotului din combustibil în NO, îl reprezintă excesul de aer, creșterea lui ducînd la formarea unor cantități sporite de NO; de altfel, pornind de la modelul cinetic:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO + (107 \div 129)\ \text{kcal/mol} \qquad (11)$$

rezultă că viteza de formare a oxidului de azot este:

$$\frac{d[NO]}{dt} = Z\,[N_2]_c\,[O_2]\exp(-107\,000/RT) \qquad (12)$$

în care Z reprezintă o constantă dependentă de secțiunea eficace de ciocnire și temperatură, iar $[N_2]_c$ — concentrația azotului din combustibil.

Din relația de mai sus rezultă că, micșorarea excesului de aer duce la scăderea gradului de conversie al azotului din combustibil.

Diferența dintre cantitatea de azot din combustibil și cea care trece în oxid de azot se regăsește sub formă de azot molecular în gazele arse, gradul de conversie depinzînd de temperatura gazelor arse și oxigenul în exces. Iată, spre exemplu, potrivit rezultatelor experimentale ale lui B r o w n [8], în cazul flăcărilor combustibililor lichizi reziduali, cu un conținut inițial de circa 1% N_2, gradul de conversie în NO variază cu excesul de aer după cum urmează:

— pentru $\lambda = 1{,}15$ gradul de conversie 44%;
— pentru $\lambda = 1{,}10$ gradul de conversie 36%;
— pentru $\lambda = 1{,}05$ gradul de conversie 13%.

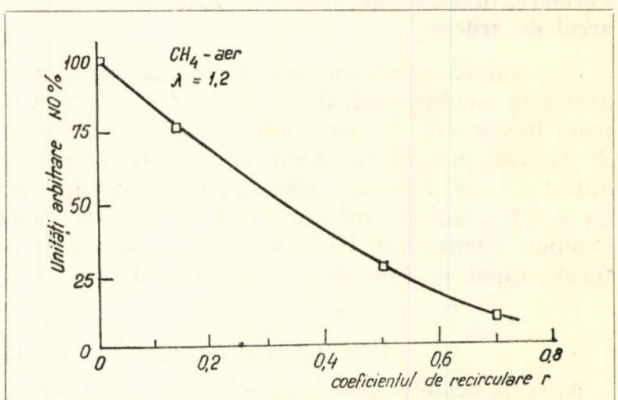


Fig. 2. Efectul gradului de recirculare a gazelor arse asupra cantității relative de NO în cazul flăcărilor difuziv—laminare de gaz metan—aer.

Limitarea cantităţilor de oxid de azot produse în procesele de ardere

Spre deosebire de poluarea atmosferei prin evacuarea de SO_2 sau CO, poluarea prin oxid de azot este de altă natură, deoarece nu mai este suficient să se elimine din combustibil sulful sau să se organizeze procesul de amestecare, prezenţa azotului în aerul de ardere conducînd la formarea numai a oxidului de azot. Totodată, ca urmare a imposibilităţii de eliminare completă a azotului din combustibili, urmează că diminuarea cantităţilor de NO se poate face numai intervenind în mecanismul cinetic al arderii sau prin adoptarea unor măsuri care să ducă la descompunerea lui în atmosferă.

Posibilităţile de reducere a cantităţilor de NO constau în micşorarea temperaturii de ardere, mărirea presiunii în instalaţiile care funcţionează cu aer preîncălzit, injectarea de apă sau vapori de apă în gazele arse, recircularea gazelor arse, arderea în etape a combustibilului şi crearea unei turbulenţe sporite amestecului combustibil.

O măsură care poate duce la acelaşi rezultat, ca şi recircularea gazelor arse (al cărui efect a fost prezentat anterior), este arderea în etape a combustibilului, care constă în divizarea cantităţii de aer necesar arderii în două sau mai multe trepte. În prima etapă arderea se realizează incomplet, cantitatea de NO produsă din azotul din atmosferă fiind redusă, iar în a doua etapă se desăvîrşeşte procesul de ardere. În cazul instalaţiilor mari această măsură poate fi aplicată cu succes alimentînd unele arzătoare cu aer în exces, iar pe altele cu aer mai puţin decît minimul necesar.

Paralel cu introducerea aerului în etape, introducerea unei mişcări de rotaţie a aerului are un efect favorabil asupra micşorării emisiei de NO ca urmare a unei recirculaţii în zona de ardere cauzată de un gradient de presiune statică rezultat din echilibrul între forţele de presiune şi forţa centrifugă. Alături de introducerea unei mişcări de rotaţie a aerului, viteza de traversare a combustibilului a zonei de recirculare are un rol important în special pentru combustibilii lichizi şi solizi, o serie de lucrări indicînd că emisia oxidului de azot scade pentru cazul unor viteze ridicate de intrare a combustibilului şi o evazare relativ mică a jetului, sau pentru jeturi divergente şi o intensă mişcare de rotaţie a aerului [9].

Realizarea recomandărilor menţionate, în scopul micşorării cantităţilor de NO emise în atmosferă în cazul instalaţiilor care folosesc combustibili gazoşi, a fost realizată de autor cu ajutorul unui arzător experimental prezentat schematic în figura 3. Arzătorul oferă avantajul posibilităţii introducerii fracţionate a aerului şi inducerea unei mişcări de rotaţie în jetul de aer primar cu ajutorul paletelor *1*.

Acest tip de arzător asigură introducerea fracţionată atît a aerului, cît şi a combustibilului, procesul de amestecare prin difuziune — realizat în prima parte a ajutajului — ducînd la stabilizarea zonei de reacţie şi la crearea în avalul ajutajului de combustibil *2* a unei recirculaţii, favorabilă procesului de ardere completă. Pentru intensificarea proceselor de difuziune aerul primar introdus prin racordul *3* poate

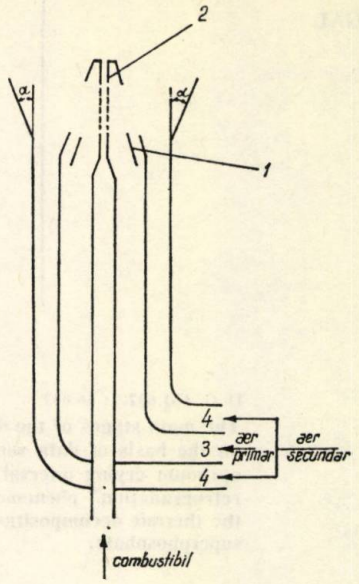


Fig. 3. Arzător pentru combustibili gazoşi cu introducerea fracţionată a aerului şi inducerea unei mişcări de rotaţie în jetul de aer.

fi preîncălzit, urmînd ca unghiul de evazare α, corespunzător racordului de aer secundar *4*, să fie cuprins între 15 şi 30°C.

Concluzii

Mecanismul cinetic de formare a oxidului de azot permite stabilirea principalilor parametri de care depinde viteza de formare, şi anume: nivelul şi profilul de temperatură, concentraţia de oxidanţi şi regimul de curgere a aerului şi a combustibilului.

Din analiza influenţei pe care o pot avea fiecare dintre aceşti factori asupra emisiei de NO a rezultat că la stabilirea valorii optime a coeficientului de exces de aer, trebuie evitate zonele fierbinţi, luîndu-se în consideraţie şi efectul de poluare produs prin emisia de NO. Peste valoarea coeficientului de exces de aer necesar arderii stoechiometrice, concentraţia de oxid de azot produs prin conversia azotului atmosferic scade, în timp ce cantitatea produsă prin oxidarea azotului din combustibil creşte; astfel rezultă un nou criteriu în baza căruia se poate stabili valoarea optimă a coeficientului de exces de aer.

Principala măsură care poate fi luată în vederea micşorării cantităţii de NO din gazele arse este legată de recircularea gazelor arse, cu efect important numai asupra conversiei azotului din aerul de ardere.

Bibliografie

1. Flagan, R. şi Galant, S. J. Appleton, Combustion and Flame, **22**, 1974, p. 299.
2. Bowman, C. T. 14 th Symposium on Combustion, 1972.
3. Van Tiggelen, A. Oxydation et Combustion, 1968.
4. Zeldovici, J. Acta Physico-chimica, 23, 1946.
5. Kaufman, F., 7th Symposium on Combustion, 1959.
6. Wise, H. Chem. Phys., 1952.
7. Salooja, K. C. 14 th Symposium on Combustion, 1972.
8. Brown, T. D. Mitchell, E. R. Lee, G. K. Combustion Institute, European Symposium, 1973, p. 487.
9. Heap, N. P., Lowes, T. M. şi Walmsley, R. Combustion Institute, European, Symposium, 1973, p. 493.

* * *

ION TINCU
EUGEN SEGAL

Stabilitatea termică a superfosfatului

I. Considerații asupra procesului de uscare

D. C. 661.632.2 : 66.047

The main stages of the drying process of concentrated superphosphate are discussed on the basis of data supplied by the relevant literature. In order to establish the optimum drying interval of concentrated superphosphate for avoiding the „thermic retrogradation" phenomenon of the assimilable forms of P_2O_5 there has been studied the thermic decomposition, under isothermic conditions, of a sample of concentrated superphosphate.

Superfosfatul concentrat este unul dintre cele mai importante îngrășăminte fosfatice simple, utilizat în prezent cu succes în agricultură. Valoarea agrotehnică a acestuia este demonstrată de cerințele mereu crescînde ale agriculturii pentru acest îngrășământ mineral, care se aplică în general sub formă granulată.

În cadrul procesului industrial de fabricare a superfosfatului concentrat granulat, una dintre fazele cele mai importante este uscarea granulelor, avînd ca scop îmbunătățirea proprietăților fizice ale produsului, precum și creșterea conținutului în substanță activă. Deși faza de uscare a superfosfatului urmărește evaporarea apei sub acțiunea temperaturii din uscător, practic, în condiții industriale, au loc o serie de transformări chimice care modifică compoziția superfosfatului, avînd drept rezultat apariția unor forme neasimilabile de P_2O_5.

Ansamblul acestor transformări chimice este cunoscut sub denumirea de „retrogradare termică" a superfosfatului [1]. Numărul mare de procese fizice și chimice care au loc în timpul uscării superfosfatului granulat, procese care decurg simultan sau succesiv, generează dificultăți în studiul acestora, datele din literatura de specialitate neprezentînd întotdeauna o concordanță mulțumitoare. Componenții principali ai superfosfatului concentrat sînt reprezentați de $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ și $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Pe lîngă aceștia, superfosfatul mai conține în faza lichidă cantități relativ mici de H_3PO_4, acesta intervenind în procesele fizico-chimice care au loc în timpul uscării.

1. Etapele principale ale procesului de uscare a superfosfatului concentrat

Superfosfatul concentrat granulat umed (cu o umiditate de circa 15%) supus procesului de uscare cu ajutorul gazelor de ardere, pe măsura creșterii temperaturii, suferă o serie de transformări fizico-chimice, dintre care cele mai importante sînt:

1.1. *Dizolvarea parțială a* $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ și *cristalizarea* $CaHPO_4$ însoțită de creșterea cantității de acid fosforic liber în faza lichidă [2], conform reacției:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O \qquad (1)$$

Rezultă, deci, o retrogradare a formelor de P_2O_5 solubile în apă, fosfatul bicalcic fiind insolubil. Cantitatea de fosfat bicalcic astfel formată este relativ mică, aceasta depinzînd de cantitatea de apă și acid fosforic liber, existente în sistem.

1.2. *Evaporarea apei în regim izoterm,* proces care are loc după două mecanisme distincte:

— evaporarea apei de pe suprafața granulelor, corespunzătoare unei viteze constante de uscare, care se menține ca atare pînă cînd umiditatea granulelor atinge o valoare critică;

— evaporarea apei din interiorul granulelor, corespunzătoare unei viteze descrescătoare de uscare, pînă la valoare de echilibru a umidității superfosfatului granulat [3,4].

Ca urmare a proceselor fizico-chimice amintite la punctele 1 și 2, are loc creșterea concentrației în acid fosforic, ceea ce are ca efect principal formarea fosfaților de calciu cu caracter mai acid.

1.3. *Pe măsura avansării procesului de uscare a granulelor,* odată cu creșterea temperaturii acestora, fenomenele chimice care au loc sînt relativ complicate, acestea avînd loc în prezența a trei faze distincte.

1.3.1. *Primul efect al creșterii temperaturii granulei* este deshidratarea fosfatului monocalcic monohidrat, conform reacției:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(H_2PO_4)_{2(s)} + H_2O_{(g)} \qquad (2)$$

După unii autori [3], fosfatul monocalcic monohidrat pierde apa de cristalizare în intervalul de temperatură 100—110°C, la încălzire progresivă, fără a se indica însă viteza de încălzire.

După alți autori [5,6], deshidratarea ar avea loc în intervalul de temperatură 150—180°C. Pavliucenko [7] a studiat cinetica deshidratării izoterme în vid a acestui fosfat în intervalul de temperatură 39—150°C.

În acest interval de temperatură are loc eliminarea unei molecule de apă, iar creşterea în continuare a temperaturii peste 160°C duce la descompunerea fosfatului monocalcic anhidru cu formare de pirofosfat acid ($CaH_2P_2O_7$). Scegrov [8], studiind particularităţile deshidratării $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, arată că la 110°C, în intervalul de timp 0,5—1,5 ore, are loc eliminarea a 0,9 moli apă de cristalizare.
În intervalul de timp de 3—5 ore s-a constatat şi apariţia urmelor de $CaH_2P_2O_7$.

Neconcordanţa datelor întîlnite în literatura de specialitate se poate pune pe seama condiţiilor diferite de lucru, referitoare la durata de încălzire, „atmosfera" din zona de reacţie, încălzirea în condiţii izoterme sau neizoterme, precum şi viteza de încălzire în condiţii neizoterme.

Concomitent cu deshidratarea $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ are loc şi deshidratarea $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ conform reacţiei:

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O(S) \rightarrow CaHPO_4(S) + 2H_2O\ (g) \qquad (3)$$

După unii autori, deshidratarea începe la 40°C [3]. Boulle [9], a stabilit pe cale termogravimetrică că deshidratarea $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ în aer uscat are loc în trepte în domeniul de temperatură 100—225°C. În studiul efectuat de către Volfcovici [10], prin metoda analizei termice diferenţiale, în prezenţa vaporilor de apă, s-au evidenţiat trei trepte de deshidratare în intervalul de temperatură 100—175°C.

Reacţiile (1) şi (3), conduc la apariţia în faza solidă (aflată în echilibru cu faza lichidă) a fosfaţilor monocalcic şi dicalcic anhidru.

1.3.2. *Odată cu creşterea în continuare a temperaturii granulelor* are loc descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$. Mecanismul acestui proces, precum şi intervalul de temperatură în care se petrece, este de asemenea controversat.

Mai mulţi autori [11—15], susţin că descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ are loc la intervalul de temperatură 150—200°C, după următorul mecanism:

$$Ca(H_2PO_4)_2\ (S) \rightarrow CaH_2P_2O_7(S) + H_2O\ (g) \qquad (4)$$

$$CaH_2P_2O_7(S) \rightarrow Ca(PO_3)_2(S) + H_2O\ (g) \qquad (5)$$

După alţi autori [3,4,8,11], acest mecanism ar fi mult mai complicat, cu formarea intermediară a acidului metafosforic urmată de reacţia dintre acidul metafosforic şi pirofosfatul neutru de calciu format:

$$2Ca(H_2PO_4)_2(S) \rightarrow Ca_2P_2O_7(S) + 2HPO_3(S) + 3H_2O(g) \qquad (6)$$

$$Ca_2P_2O_7(S) + 2HPO_3(S) \rightarrow 2Ca(PO_3)_2(S) + H_2O(g) \qquad (7)$$

În ceea ce priveşte domeniul de temperatură pentru acest al doilea mecanism, pentru reacţia (6) se indică intervalul de temperatură 150—200°C [3], iar pentru reacţia (7) Pozin [16], indică 275—300°C. În intervalul de temperatură 170—180°C, este posibilă apariţia acidului pirofosforic conform reacţiei:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \qquad (8)$$

Apariţia acidului pirofosforic va duce la apariţia în faza solidă a pirofosfaţilor [4,6].

1.3.3. *Fosfatul dicalcic anhidru existent în superfosfat,* la temperaturi de peste 325°C, temperaturi care în condiţii industriale pot fi atinse doar accidental, se descompune termic după reacţia:

$$2\,CaHPO_4(S) \rightarrow Ca_2P_2O_7(S) + H_2O(g) \qquad (9)$$

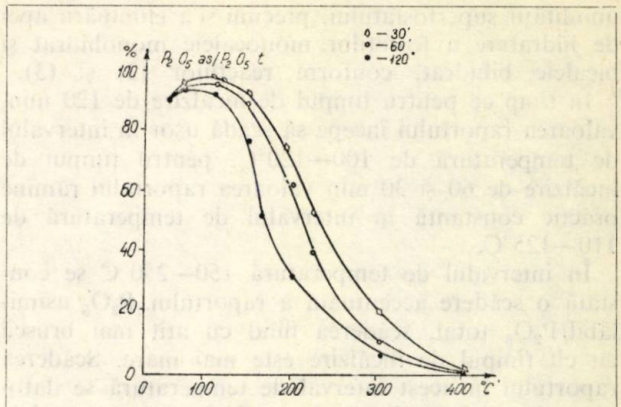


Fig. 1. Variaţia raportului P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total funcţie de timpul de încălzire.

1.3.4. *În procesul de uscare a superfosfatului concentrat* pot apărea şi fosfaţi polimerizaţi, indentificaţi de diverşi autori prin metoda cromatografiei pe hîrtie [8,17]. Astfel pe cromatograma unei probe de superfosfat încălzită la 200°C se poate identifica tripolifosfatul de calciu. La ridicarea temperaturii pînă la 310°C, compoziţia probei continuă să se complice pe cromatogramă identificîndu-se şi anionul tetrapolifosfat. La 400°C se obţin polifosfaţi superiori. Totuşi aceste temperaturi ridicate nu se întîlnesc în mod obişnuit la uscarea superfosfatului.

2. Partea experimentală

Pentru studierea procesului de „retrogradare" a superfosfatului concentrat, s-a preparat în laborator o probă de superfosfat concentrat, din fosforita de Tunis (51,5% CaO şi 31,94% P_2O_5) şi acid fosforic (48,5%P_2O_5) într-un raport gravimetric solid/lichid de 1/2. Superfosfatul concentrat obţinut, menţinut la temperatura camerei după 10 zile a avut următoarea compoziţie:

P_2O_5 asimilabil	= 43,47%
P_2O_5 liber	= 6,82%
P_2O_5 total	= 44,63%
H_2O	= 10,20%

Dimensiunile particulelor de superfosfat au fost sub 0,1 mm. Probele formate din 10 g de superfosfat concentrat au fost încălzite în regim izoterm la diferite temperaturi şi intervale de timp, într-o capsulă descoperită.

După răcire, s-a determinat conţinutul de P_2O_5 asimilabil şi P_2O_5 total după metode de analiză standardizate.

3. Rezultate şi discuţii

Din figură se constată că valoarea raportului P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total creşte odată cu creşterea temperaturii în intervalul 50—110°C. Pentru timpul de încălzire de 120 min, valoarea raportului creşte pînă la temperatura de 100°C, iar pentru 60 şi 30 min., pînă la temperatura de 110°C.

Creşterea raportului P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total în condiţiile arătate poate fi pusă pe seama eliminării

umidității superfosfatului, precum și a eliminării apei de hidratare a fosfaților monocalcic monohidrat și bicalcic bihidrat, conform reacțiilor (2) și (3).

În timp ce pentru timpul de încălzire de 120 min, valoarea raportului începe să scadă ușor în intervalul de temperatură de 100—120°C, pentru timpul de încălzire de 60 și 30 min valoarea raportului rămîne practic constantă în intervalul de temperatură de 110—125°C.

În intervalul de temperatură 150—250°C se constată o scădere accentuată a raportului P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total, scăderea fiind cu atît mai bruscă cu cît timpul de încălzire este mai mare. Scăderea raportului în acest interval de temperatură se datorește descompunerii termice a fosfatului monocalcic conform reacțiilor (4), (6) și (8).

Peste 250°C se constată o scădere mai lentă a raportului P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total, astfel încît la temperatura de 400°C, „retrogradarea termică" a superfosfatului concentrat este practic totală ca urmare a formării metafosfatului de calciu, conform reacțiilor (5) și (7) și pirofosfatului neutru de calciu conform reacției (9). În intervalul de temperatură 250—400°C este posibilă apariția și a unor cantități mici de polimetafosfați. Se constată că domeniile de temperatură în care au loc principalele etape de deshidratare a superfosfatului concentrat, care conduc la „retrogradarea termică" a acestuia, concordă satisfăcător cu datele din literatura de specialitate menționate la partea 1.

4. Concluzii

4.1. Deși procesele fizico-chimice care au loc în perioada uscării superfosfatului concentrat au fost studiate de mulți autori, nu există o concordanță satisfăcătoare între datele furnizate de aceștia. Acest fapt se poate pune pe seama complexității proceselor care au loc la uscarea acestui produs.

4.2. În procesul de uscare al superfosfatului concentrat, pe lîngă fenomenul dorit de eliminare a umidității și deshidratarea $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ și $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, în anumite condiții de temperatură și timp de uscare apar și fenomene nedorite, ca, descompunerea termică a formelor asimilabile de P_2O_5, cum sînt în principal $Ca(H_2PO_4)_2$ și $CaHPO_4$, cu obținerea de forme neasimilabile de P_2O_5 (de forma pirofosfatului neutru sau acid, metafosfatului și polimetafosfaților de calciu).

4.3. Rezultatele determinărilor experimentale de laborator obținute la calcinarea probelor de superfosfat în condiții izoterme, conduc la concluzia că temperatura pînă la care fenomenul de retrogradare al superfosfatului concentrat este neglijabil, este de 125°C. Totuși avînd în vedere faptul că în condiții industriale o parte din produs se recirculă la faza de uscare, precum și faptul că temperatura nu poate fi menținută la valori absolut constante, se apreciază că pentru evitarea oricăror posibilități de retrogradare, temperatura granulelor să nu depășească 100°C pentru o perioadă maximă de uscare de 30 min.

Bibliografie

1. Cepeleveţki M. L., Superfosfatul-bazele fizico-chimice ale producției, Moscova, 1958, p. 102.
2. * * * Superphosphate, its History, Chemistry and Manufacture, A. R.S. Washington, 1964, p. 42.
3. Pascal, P., Nouveau traite de chimie minerale, Masson et Cie Editures, IV ;, Paris, 1958, p. 457.
4. Van Wazer, J. R., Phosphorus and its compound, Intersci. publ., New York-London, 1958, p. 521.
5. Sauchelli, V., Chemistry and technology of fertilizers, Reynold Publ. Corp. New York, 1960, p. 138.
6. Waggaman, W. N., Phosphoric acid, phosphates and phosphates fertilizers, New York, p. 407.
7. Pavliucenko, M. M., Gheteroghenniie himiceschie reacții, Minsk, 1970, p. 5.
8. Scegrov, L. N., Isledovanie v oblasti neorganiceskoi tehnologhii, Ed. Nauka, Leningrad, 1972, p. 80.
9. Boulle, A., Compt. rend., **226**, 1948, p. 1617.
10. Volfkovici, S. I. și Urosov, V. V., Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel. Kim. Nauk., **4**, 1951, p. 331.
11. Zusser, E. E., Himp. prom., **2**, 1959, p. 85.
12. Vizko, V. S. și Saibova, T. M., Dokl. Akad. Nauk. Uzb. S.S.S.R., **3**, 1959, p. 28.
13. Rassonscaia, I. S. și Klebke, V. A., Him. Prom., **11**, 1961, p. 67.
14. Ohashi, S. și Van Wazer, J. R. J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 830.
15. Saibova, M. T. și Parpiev, M. A., Uzb. Him. J., **4**, 1966, p. 58.
16. Pozin, M. E., Tehnologia sărurilor minerale, E. T. București, 1959, p. 145.
17. Scegrov, L. N. și Pecikovschi, V. V., Izvestia Vîșih Ucebmîh Zavedenii, Himia i himiceskaia tehnologia, **12**, 1970, p. 83.

* * *

brevet

PROCEDEU DE ANHIDRIFICARE A CLORAL-HIDRATULUI

BREVET R.S.R. NR. 59607

Invenția se referă la un procedeu de anhidrificare a cloral-hidratului, care constă în eliminarea apei prin distilare azeotropă dintr-un amestec al cloral-hidratului cu două sau trei componente inerte alese dintre cloroform, benzen și *o*-xilen într-un raport de 0—100 : 100—300 : 150 p în prezența unui stabilizator.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul de a permite obținerea unui cloral anhidru pur.

Dosar nr. 73090
Data înregistrării 09.12.1972
Data publicării 30.11.1975

Autori:
Ing. Radu Vîlceanu
Ing. Corneliu Craiu
Ing. Paul Schulz
Chim. Ludovic Kurunczi

Int. cl.: C 07 C 47/16
Cl.: 12 0, 7/03
Titular:
Combinatul petrochimic-Borzești

MIOARA FILIPESCU-ȚECULESCU
EMILIAN BRATU

Modelarea fenomenelor de mișcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacțiune

I. Ecuații fundamentale și ecuații constitutive

D.C. 66.096.5:001.57

The modelling of the movement phenomena in the fluidised layer is based on the mechanics of continuous media in interaction. This way of approaching the question allows to use a reduced number of differential equations and to take also into consideration the interactions taking place at the level of particles. The fundamental equations necessary to the description of movement phenomena in fluid-solid particles biphasic systems with relative movement of the phases and without permanent contact between the solid particles (continuity and movement equations) are envisaged as well as the constitutive equations for estimating the terms of undetermined form. Effective unitary (partial) stresses of the phases are introduced, leading for the two phases to movement equations consistent with the movement equation of the system as a whole. Particular attention is paid to the isotropic components of the unitary (partial) stresses of the phases an analogy being made with the compressible newtonian fluids. Elasticity modules are used for the characterization of the elastic resistance opposed to the changes in void fraction. As a reference state for the phenomena which take place in a fluidised layer there has been taken the homogenous fluidization with a role analogous to that of rest state in the movement phenomena taking place in a fluid.

Fenomenele de mișcare într-un sistem bifazic fluid newtonian—particule solide, în condiții izoterme, pot fi descrise cu ajutorul ecuațiilor fundamentale ale mecanicii fluidelor și ale mecanicii punctului material (sau a sistemelor de puncte materiale). În fiecare punct al spațiului ocupat de fluid, trebuie să fie satisfăcute ecuația Navier-Stokes și ecuația de continuitate, iar pentru fiecare particulă, ecuația newtoniană de mișcare. Precizarea condițiilor inițiale și a condițiilor la limită definește complet mișcarea sistemului [1].

Pentru sistemele care conțin un număr mare de particule (suspensii, straturi fluidizate), problemele de mișcare, astfel puse, sînt prea complicate pentru o rezolvare directă, neobținîndu-se o soluție completă nici pentru cel mai simplu model al stratului fluidizat, imaginat din particule în repaus repartizate uniform în spațiu [2]. De aceea, s-a căutat să se reducă dimensiunile problemei prin folosirea unor ipoteze simplificatoare, care să conducă la un număr mic de ecuații diferențiale necesare descrierii mișcării sistemului.

Considerarea sistemului bifazic ca un singur mediu continuu este cel mai simplu mod de abordare a acestei probleme. Aplicabil suspensiilor, este mai puțin adecvat straturilor fluidizate, unde interesează mai mult mișcarea relativă a celor două faze și interacțiunea rezultată [1].

Reprezentări mai realiste ale fenomenelor de mișcare din stratul fluidizat se obțin, dacă acesta se consideră alcătuit din două medii continue în interacțiune [1,2]. Acest ultim mod de abordare stă la baza acestei serii de articole care se ocupă cu modelarea fenomenelor de mișcare din stratul fluidizat.

Mișcarea fazelor unui strat fluidizat, tratate ca medii continue în interacțiune, este descrisă de un sistem de ecuații diferențiale alcătuit din două ecuații de continuitate și două ecuații de mișcare, completate cu ecuațiile de stare și/sau ecuațiile constitutive necesare. Mărimile fizice implicate sînt funcții netede (cu variații lente), definite în toate punctele ocupate de sistemul fluidizat. Ele se obțin prin medierea (locală) mărimilor locale (cu variații rapide la scara particulelor și a distanțelor dintre ele), definite numai în punctele ocupate instantaneu de o fază sau alta. Medierea se face pe regiuni mari în comparație cu mărimea particulelor și a distanțelor dintre ele, dar mici în comparație cu întregul sistem.

Sistemele de ecuații propuse în literatură [3—15], bazate pe medieri presupuse sau explicitate, conțin ecuații de mișcare de forme diferite. Diferențele care apar sînt datorate, pe de o parte, prezenței termenilor de formă nedeterminată, exprimați cu ajutorul ecuațiilor constitutive, iar pe de altă parte, a modului diferit de întocmire a bilanțurilor de moment [1]. Este de așteptat ca diferențele din prima categorie să dispară pe măsura obținerii unor rezultate experimentale mai precise. Pentru eliminarea neconcordanțelor din cea de-a doua categorie s-au căutat căi de adaptare mai corectă a bazelor mecanicii fluidelor și mecanicii punctului material, în scopul obținerii ecuațiilor de tip continuu pentru cele două faze ale sistemului. Pe această linie, Anderson și Jackson [3] folosesc o metodă de mediere (locală) a ecuațiilor fundamentale din mecanica fluidelor și mecanica punctului material, realizînd ceea ce van Deemter și van der Lann numesc trecerea de

la „principii primare" (ecuații general acceptate) la principii derivate" (ecuații deduse din „principii primare" și referindu-se la condiții mediate) [4,5].

În lucrarea de față, utilizînd medierile făcute de Anderson și Jackson [3], se propun, pentru fazele sistemului fluidizat, ecuații de mișcare în care se introduc eforturi unitare parțiale. Se face o analogie între fazele sistemului fluidizat (considerate continue) și mediile compresibile, ajugîndu-se la unele clarificări în legătură cu presiunile statice parțiale și cu natura eforturilor unitare generate de acestea.

Ecuații de continuitate

Indiferent de calea pe care s-a ajuns la ecuațiile de continuitate, cu densități constante pentru constituenți (fluid și solid), forma acestora este aceeași:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_k}(\varepsilon u_k) = 0, \text{ pentru fluid;} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_k}[(1-\varepsilon)\, v_k] = 0, \text{ pentru solid.} \quad (2)$$

Ecuații de mișcare

a. *Ecuații de mișcare pentru faza fluidă*

Anderson și Jackson [3], pentru obținerea ecuației de mișcare a fazei fluide, mediază local ecuația de mișcare Navier-Stokes,

$$\rho_f\left[\frac{\partial u_i'}{\partial t} + u_k'\frac{\partial u_i'}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial E_{ik}'}{\partial x_k} + \rho_f g_i, \quad (3)$$

scrisă pentru fluide incompresibile. Componentele vitezei fluidului și efortului unitar în fluid sînt mărimi locale.

Urmărind raționamentele făcute de autorii citați, se ia în considerație următoarea formă a ecuației de mișcare:

$$\rho_f\varepsilon\left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial(\varepsilon E_{ik}^f)}{\partial x_k} - \frac{\partial R_{ik}^F}{\partial x_k} - nf_i + \varepsilon\,\rho_f g_i \quad (4)$$

Componentele vitezei fluidului și efortului unitar în fluid sînt mărimi medii locale, definite în toate punctele ocupate de sistemul fluidizat, dar cu acțiune limitată la volumul parțial ocupat de fluid.

Tensorul R_{ik}^F este un efort unitar de „tip Reynolds", asemănător „tensorului Reynolds" care apare la descrierea mediată a mișcării turbulente. Provine din medierea locală a produselor de fluctuații ale componentelor vitezei în jurul mediilor lor locale și se consideră că are semnificația unui efort unitar parțial. Este natural să se propună o însumare de forma:

$$E_{ik}^F = \varepsilon E_{ik}^f - R_{ik}^F,$$

pentru a se obține, în accepțiunea noastră, un efort unitar (parțial) efectiv al fazei fluide, E_{ik}^F. Cu această mărime introdusă în ecuația (4), se obține ecuația de mișcare sub forma:

$$\rho_f\varepsilon\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial E_{ik}^F}{\partial x_k} - nf_i + \varepsilon\rho_f g_i \quad (5)$$

Principala diferență dintre ecuațiile (3) și (5) este ntroducerea forței de interacțiune fluid-particule, nf_i, ca termen explicit în ecuația (5), deși ea influențează mișcarea descrisă de ecuația (3) numai prin condițiile la limită corespunzătoare suprafeței particulelor.

b. *Ecuații de mișcare pentru faza solidă*

Mediind local ecuația de mișcare scrisă pentru centrul de masă al unei singure particule [3],

$$\rho_s v\frac{dv_{p,i}}{dt} = f_{p,i} + f_{p,i} + v\rho_s g_i \quad (6)$$

s-a obținut ecuația de mișcare pentru faza solidă:

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right] = nf_i^s - \frac{\partial R_{ik}^S}{\partial x_k} + nf_i + (1-\varepsilon)\,\rho_s g_i \quad (7)$$

Funcțiile de punct, referitoare la o singură particulă, notate cu indicele „p" în ecuația (6), se transformă în ecuația (7), în mărimi medii locale, definite în toate punctele ocupate de sistemul fluidizat, dar cu acțiune limitată la volumul parțial ocupat de particule. Tensorul R_{ik}^S este similar tensorului R_{ik}^F din ecuația (4).

Forța exercitată asupra unei particule ca urmare a interacțiunii cu alte particule este introdusă în ecuația de mișcare newtoniană (6) prin mărimea $f_{p,i}$, care în urma medierii locale, devine f_i^s *si* în ecuația (7).

Comparînd ecuațiile (5) și (7), se observă că forța de interacțiune fluid-particulă, nf_i, apare sub aceeași formă, dar cu semne contrarii, ceea ce arată că legea a treia a lui Newton este satisfăcută.

Ecuații constitutive

Pentru modelarea completă a stratului fluidizat, ecuațiile de mișcare trebuie completate cu relații constitutive de evaluare a termenilor de formă nedeterminată.

Anderson și Jackson exprimă *interacțiunea dintre particule*, nf_i^s, prin divergența tensorului unui efort unitar al fazei solide reprezentînd rezistența la deformare a ansamblului de particule, datorată interacțiunii dintre particule. Efortul unitar al fazei solide trebuie să țină seama atît de rezistența elastică a ansamblului de particule la compresiune cît și de comportarea de tip fluid. Se consideră că efortul unitar cu divergența echivalentă cu nf_i^s este un efort unitar parțial, E_{ik}^S, și se poate aplica însumarea:

$$E_{ik}^S = E_{ik}^S - R_{ik}^S,$$

obținînd un efort unitar (parțial) efectiv al fazei solide, E_{ik}^S, analog efortului unitar (parțial) efectiv al fazei fluide, E_{ik}^F. Folosirea tensorului E_{ik}^S, conduce la o ecuație de mișcare a fazei solide simetrică ecuației corespunzătoare fazei fluide:

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial E_{ik}^S}{\partial x_k} + nf_i + (1-\varepsilon)\,\rho_s g_i \quad (8)$$

Forma propusă de Anderson și Jackson [3] pentru ecuația constitutivă a forței de interacțiune dintre faze ține seama că variațiile în tensorul efortului unitar al fluidului pot fi considerate aparținînd

celor două scări extreme. În consecință, forța totală de interacțiune fluid-particule este considerată ca fiind alcătuită din două părți, o parte, $\widetilde{nf_i}$, rezultatul variațiilor determinate de schimbările în viteza fluidului la trecerea în jurul particulelor și prin interstițiile dintre acestea, și o altă parte, determinată de variațiile „macroscopice" în tensorul efortului unitar al fluidului. Se acceptă această formă generală de exprimare a forței de interacțiune a fazelor, dar cu folosirea efortului unitar (parțial) efectiv al fazei fluide:

$$nf_i = \widetilde{nf_i} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial E^F_{ik}}{\partial x_k} \tag{9}$$

Forța de interacțiune pe unitatea de volum a sistemului, este, la rîndul său, rezultanta a două componente: forța de interacțiune rezultată din rezistența la înaintare, F, și o forță proporțională cu accelerația relativă a fazelor și cu masa fluidului deslocuit, reprezentînd un efect al masei virtuale:

$$\widetilde{nf_i} = F + (1 - \varepsilon)\, C(\varepsilon)\, \rho_f \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(u_i - v_i) \tag{10}$$

Coeficientul masei virtuale, C, s-a considerat a fi funcție de fracția de goluri ε.

Pentru eforturile unitare E^F_{ik} și E^S_{ik} cele mai simple ecuații constitutive descriu o comportare newtoniană a fazelor [16]:

$$E^F_{ik} = -p^F(\varepsilon)\,\delta_{ik} + \lambda^F(\varepsilon)\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\delta_{ik} + \mu^F(\varepsilon)\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\delta_{ik}\right] \tag{11}$$

$$E^S_{ik} = -p^S(\varepsilon)\,\delta_{ik} + \lambda^S(\varepsilon)\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\delta_{ik} + \mu^S(\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\delta_{ik}\right] \tag{12}$$

Presiunile statice parțiale ale fazelor și coeficienții de viscozitate sînt funcții de fracția de goluri.

Analogia dintre fazele stratului fluidizat și mediile continue compresibile

Densitățile fazelor componente ale stratului fluidizat, considerate medii continue existente în întregul volum ocupat de stratul fluidizat, sînt diferite de densitățile fluidului și particulelor solide. Se pot defini prin următoarele ecuații:

$$\rho^F = \varepsilon\, \rho_f \tag{13}$$

$$\rho^S = (1 - \varepsilon)\, \rho_s \tag{14}$$

în care ρ^F este densitatea fazei fluide, iar ρ^S este densitatea fazei solide.

Introducînd ecuațiile (13) și (14) în ecuațiile de continuitate, (1) și respectiv (2), se obțin ecuații de continuitate utilizate pentru sisteme multifaze [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^F + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho^F u_k) = 0 \tag{15}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^S + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho^S u_k) = 0 \tag{16}$$

Ecuațiile (15) și (16), asemănătoare ecuațiilor de continuitate ale fluidelor compresibile, scot în evidență „compresibilitatea" fazelor unui strat fluidizat alcătuit dintr-un fluid incompresibil și din particule incompresibile. „Compresibilitatea" fazelor este explicată de modificarea ponderii constituenților (fluid și solid) în unitatea de volum din spațiul ocupat de sistemul bifazic.

Presiunile statice parțiale

Adîncirea analogiei dintre fazele stratului fluidizat și fluidele compresibile permite să se facă unele clarificări în legătură cu presiunile statice parțiale și natura eforturilor unitare generate de acestea.

Într-un fluid newtonian compresibil, presiunea introdusă în ecuația constitutivă a efortului unitar este presiunea termodinamică, p, determinată de densitatea, ρ, și temperatura, T. Considerînd că variațiile de densitate nu sînt prea mari, se poate folosi dezvoltarea în serie Taylor, scriind:

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T,\rho_0}(\rho - \rho_0) + \ldots \approx \chi_0\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right), \tag{17}$$

în care p_0 și ρ_0 sînt valorile presiunii termodinamice și, respectiv, ale densității, calculate la o stare de referință, de obicei, starea de repaus; χ_0 — modulul de elasticitate a fluidului [17].

Pentru presiunile celor două faze se pot scrie ecuații asemănătoare ecuației (17), dacă variațiile fracției de goluri nu sînt prea mari:

$$p^F - p^F_0 = \left(\frac{\partial p^F}{\partial \varepsilon}\right)_{u_s,\varepsilon_0}(\varepsilon - \varepsilon_0) + \ldots \approx \chi^F_0\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}\right) \tag{18}$$

$$p^S - p^S_0 = \left(-\frac{\partial p^S}{\partial \varepsilon}\right)_{u_s,\varepsilon_0}(\varepsilon_0 - \varepsilon) + \ldots \approx \chi^S_0\left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0}\right) \tag{19}$$

în care u_s este viteza superficială a fluidului, iar indicele zero arată evaluări în condițiile fluidizării omogene*, starea de referință pentru un sistem fluidizat. Modulele de elasticitate au expresiile:

$$\chi^F_0 = \varepsilon_0\left(\frac{\partial p^F}{\partial \varepsilon}\right)_{u_s,\varepsilon_0};\quad \chi^S_0 = (1 - \varepsilon_0)\left(-\frac{\partial p^S}{\partial \varepsilon}\right)_{u_s,\varepsilon_0},$$

cu derivata negativă a presiunii parțiale a fazei solide în raport cu fracția de goluri.

Presiunea într-un sistem multifazic este egală cu suma presiunilor parțiale ale fazelor componente [16]. Ținînd seama că faza particulată nu contribuie substanțial la presiunea statică a sistemului [16], se poate afirma că, în condițiile fluidizării omogene, presiunea fazei fluide este egală cu presiunea sistemului, egală cu presiunea indicată de aparatele de măsură. În cazul sistemelor fluidizate cu fluide incompresibile, presiunea statică a fazei fluide se poate considera ca o variabilă dinamică în condițiile fluidizării omogene.

---

* Fluidizarea omogenă se caracterizează printr-o distribuție uniformă a particulelor solide în volumul ocupat de stratul fluidizat. Definită printr-o valoare constantă a fracției de goluri implică, totodată, pentru fluid o viteză de mărime constantă și direcție verticală cu sens ascendent, iar pentru particulele solide, viteze medii locale nule.

Eforturile unitare parţiale.
Elasticitatea manifestată la schimbarea fracţiei de goluri

Folosind ecuaţia (17), se poate scrie ecuaţia constitutivă a unui fluid newtonian sub forma:

$$\sigma_{ik} = -p_0\,\delta_{ik} - \chi_0\left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\right)\delta_{ik} + \lambda\frac{\partial w_m}{\partial x_m}\partial_{ik} + \\ + \mu\left[\frac{\partial w_i}{\partial x_k} + \frac{\partial w_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial w_m}{\partial x_m}\delta_{ik}\right], \qquad (20)$$

punînd în evidenţă patru componente ale efortului unitar într-un fluid compresibil. Primul termen, $-p_0\rho_{ik}$, este efortul unitar existent în fluidul în repaus. Al doilea termen, $-\chi_0(\rho-\rho_0)/\rho_0\delta_{ik}$, este efortul unitar elastic generat de material pentru a se opune schimbărilor de volum. Al treilea termen, $\lambda(\partial w_m/\partial x_m)\delta_{ik}$, este efortul unitar viscos pe care materialul îl generează pentru a se opune schimbărilor de volum. Ultimul termen $\mu[(\partial w_i/\partial x_k) + (\partial w_k/\partial x_i) - (2/3)(\partial w_m/\partial x_m)\,\delta_{ik}]$ este efortul unitar vîscos generat la schimbările de formă.

Folosind ecuaţiile (18) şi (19) se propun pentru ecuaţiile constitutive ale eforturilor unitare parţiale forme asemănătoare ecuaţiei (20):

$$\mathrm{E}^F_{ik} = -p^F_0\delta_{ik} - \varkappa^F_0\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon_0}\right)\delta_{ik} + \lambda^F(\varepsilon)\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\delta_{ik} + \\ + \mu^F(\varepsilon)\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\delta_{ik}\right] \qquad (21)$$

$$E^S_{ik} = -p^S_0\delta_{ik} - \varkappa^S_0\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon}{1-\varepsilon_0}\right)\delta_{ik} + \lambda^S(\varepsilon)\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\delta_{ik} + \\ + \mu^S(\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial x_m} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\delta_{ik}\right] \qquad (22)$$

Primii termeni din membrul al doilea reprezintă eforturile unitare parţiale în condiţiile fluidizării omogene (cu existenţă fizică sau ipotetică pentru un anumit sistem). Următorii termeni, $-\chi^F_0[(\varepsilon-\varepsilon_0)/\varepsilon_0]$ şi $-\chi^S_0[(\varepsilon_0-\varepsilon)/(1-\varepsilon_0)]$, reprezintă eforturile unitare elastice generate de cele două faze pentru a se opune schimbărilor de volum. Schimbările de volum ale fazelor au loc prin intermediul variaţiei fracţiei de goluri şi, prin urmare, termenii discutaţi reprezintă rezistenţa elastică la schimbările fracţiei de goluri.

Concluzii

Modelarea fenomenelor de mişcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacţiune permite utilizarea unui număr redus de ecuaţii diferenţiale, luînd totodată, în consideraţie şi interacţiunile care au loc la nivelul particulelor.

Introducerea eforturilor unitare (parţiale) efective ale fazelor unui sistem bifazic fluid-particule solide, cu mişcare relativă a fazelor şi fără contact permanent între particulele solide, duce, pentru cele două faze, la ecuaţii de mişcare consistente cu ecuaţia de mişcare a sistemului în ansamblu:

$$\rho_f\varepsilon\left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right] + \rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right] = \\ = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\mathrm{E}^F_{ik} + \mathrm{E}^S_{ik}\right) + [\rho_f\varepsilon + \rho_s(1-\varepsilon)]\,g_i \qquad (23)$$

Analogia între fazele stratului fluidizat şi fluidele compresibile are ca rezultat introducerea modulelor de elasticitate pentru caracterizarea rezistenţei elastice la schimbările fracţiei de goluri. Se realizează, în felul acesta, exprimarea cantitativă a elasticităţii stratului fluidizat, manifestată la propagarea undelor de „compresiune" (fluctuaţii periodice în fracţia de goluri), puse în evidenţă în cadrul determinărilor experimentale [18]. Existenţa unei elasticităţi de volum condiţionează posibilitatea apariţiei undelor de „compresiune" [17].

Ca stare de referinţă, pentru fenomenele de mişcare care au loc într-un strat fluidizat, este luată fluidizarea omogenă, cu un rol analog stării de repaus în fenomenele de mişcare care au loc într-un fluid.

Construirea soluţiei corespunzătoare fluidizării omogene, cum şi ecuaţiile specifice stratului fluidizat (cu fluidizarea omogenă ca soluţie particulară), vor fi prezentate în articolul al doilea al acestei serii de lucrări.

Determinarea concretă a unor parametri implicaţi în ecuaţiile constitutive ale fazelor unui strat fluidizat, utilizînd soluţii particulare ale sistemului de ecuaţii care descriu mişcarea fazelor, va fi prezentată în articolele următoare.

Notaţii

E'_{ik} — tensorul efortului unitar (valoare locală) al fluidului;
E^f_{ik} — tensorul efortului unitar al fazei fluide;
E^S_{ik} — tensorul efortului unitar (parţial) al fazei solide;
E^F_{ik} — tensorul efortului unitar (parţial) efectiv al fazei fluide;
E^S_{ik} — tensorul efortului unitar (parţial) efectiv al fazei solide;
f_i — forţa totală (valoare medie locală) exercitată asupra unei particule ca rezultat al interacţiunii cu fluidul, reprezentînd forţa totală de interacţiune a fazelor, raportată la o particulă;
$f_{p,i}$ — forţa totală (valoare locală) exercitată asupra unei particule ca rezultat al interacţiunii cu fluidul;
$\widetilde{f}_i$ — forţă de interacţiune a fazelor, componentă a forţei f_i, determinată de variaţiile la scară particulelor şi a distanţelor dintre ele;
$\mathrm{f}_{p,i}$ — forţa (valoare locală) exercitată asupra unei particule ca rezultat al interacţiunii cu particulele vecine;
f^s_i — forţa (valoare medie locală) exercitată asupra unei particule ca rezultat al interacţiunii cu particulele vecine;
F_i — componentă a forţei de interacţiune a fazelor $n\widetilde{f}_i$ (raportată la unitatea de volum), determinată de rezistenţa la înaintare;
g_i — acceleraţia gravitaţională;
n — numărul (valoare medie locală) particulelor pe unitatea de volum a sistemului;
p^F — presiunea statică (parţială) a fazei fluide;
p^S — presiunea statică (parţială) a fazei solide;
p — presiunea statică a unui fluid newtonian compresibil;
R^F_{ik} — tensorul efortului unitar (parţial) de tip Reynolds pentru faza fluidă;
R^S_{ik} — tensorul efortului unitar (parţial) de tip Reynolds pentru faza solidă;
T — temperatura;
t — timpul;
u_i, u_k, u_m — componente carteziene ale vitezei fazei fluide;

u_i', u_k' — componente carteziene ale vitezei (locale) a fluidului;
u_s — viteza superficială a fluidului;
v_i, v_k, v_m — componente carteziene ale vitezei fazei solide;
$v_{p,i}$ — componente carteziene ale vitezei centrului de masă al unei particule;
v — volumul unei particule;
x_i, x_k, x_m — componente carteziene ale vectorului de poziție;
w_i, w_k, w_m — componente carteziene ale vitezei într-un fluid newtonian compresibil;
ε — fracția de goluri (valoare medie locală);
λ — coeficientul viscozității efective de volum al unui fluid newtonian compresibil;
λ^F — coeficientul viscozității efective de volum al fazei fluide;
λ^S — coeficientul viscozității efective de volum al fazei solide;
μ — coeficientul viscozității efective de forfecare a unui fluid newtonian compresibil;
μ^F — coeficientul viscozității efective de forfecare a fazei fluide;
μ^S — coeficientul viscozității efective de forfecare a fazei solide;
ρ — densitatea unui fluid newtonian compresibil;
ρ_f — densitatea fluidului;
ρ^F — densitatea fazei fluide;
ρ_g — densitatea particulelor solide;
ρ^S — densitatea fazei solide;
σ_{ik} — tensorul efortului unitar într-un fluid newtonian compresibil;
χ_0 — modulul de elasticitate la compresiune al unui fluid newtonian compresibil;
χ_0^F — modul de elasticitate la compresiune al fazei fluide;
χ_0^S — modul de elasticitate la compresiune al fazei solide.

Indicele zero se referă la evaluări în condițiile fluidizării omogene.

Vectorii și tensorii sînt exprimați prin componente carteziene.

Bibliografie

1. Jackson R., Fluidization (Editors Davidson J., F., Harrison, D.) Academic Press, 1971, cap. 3.
2. Jackson, R., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **66**, 1970, p. 3.
3. Anderson, T. B., Jackson R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **6**, 1967, p. 527.
4. Van Deemter J, J., van der Laan, E. T., Appl. Sci. Res. A **10**, 1961, p. 102.
5. Van Deemter, J. J., Proceedings of the International Symposium on Fluidization (editor A. A. H. Drinkenburg), Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 91.
6. Hintze, J. O., Appl. Sci. Res., A **11**, 1962, p. 33.
7. Jackson, R., Trans. Inst. Chem. Engrs., **41**, 1963, p. 13.
8. Pigford, R. L., Baron, T., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 81.
9. Murray, J. D., J. Fluid Mech., **21**, 1965, p. 465.
10. Molerus, O., Chem. Ing. Tech, **39**, 1967, p. 341.
11. Molerus, O., Proceedings of the International Symposium on Fluidization (Editor A. A. H. Drinkenburg), Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 134.
12. Ruckestein, E., Teculescu, M., Proceedings of the International Symposium on Fluidization (editor A. A. H. Drinkenburg, Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 180.
13. Ruckestein, E., Teculescu-Filipescu, M., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 1121.
14. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 1968, p. 12.
15. Cherepanov, G. P., Ind. Eng. Chem. Fundamentals **11**, 1972, p. 9.
16. Soo, S. L., Fluid Dynamics of Multiphase Systems, Blaisdell Publishing Company, Massachusetts, 1967.
17. Fredrickson, A. G., Principles and Applications of Rheology Prentice-Hall, Inc., L. Englewood Cliffs, N. J., 1964.
18. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, 1969, p. 137.

* * *

recenzie

* * * Absorption Spectra in the Infrared Region. **Spectrele de absorbție în infraroșu.** Editat de L. Lang, S. Holly și P. Sohár. Ed. Akadémiéi Kiadó, Budapesta, 1976, 315 pag., format 200 × ×290 mm.

După seria „Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region", editată de L. Lang, editura Akadémiai Kiadó a început să publice o nouă serie de lucrări cu același profil. Astfel au început să fie editate lucrările cu titlul „Absorption Spectra in the Infrared Region" din care apare acum al doilea volum și care constituie un material de mare utilitate pentru chimiști, furnizînd reproduceri de spectre precum și o serie de date corelate cu spectrele și cu obținerea lor pentru diverse serii de substanțe organice. Astfel se indică modul de prelucrare a probei de analizat, concentrația acesteia, lungimea celulei (dacă este cazul) precum și instrumentul de lucru în obținerea spectrelor.

Domeniul spectral în care sînt studiate spectrele este de 400—4 000 cm^{-1}.

Pentru fiecare substanță, pe lîngă spectre, se indică formula empirică, formula structurală, greutatea moleculară și punctul de topire, astfel încît lucrarea să poată fi utilizată mai ușor la identificarea unui spectru necunoscut.

Spectrele prezentate sînt în general mai detaliate decît cele date de obicei în literatură, o parte din acestea fiind pentru prima dată publicate.

Lucrarea constituie un valoros material de mare interes pentru chimiștii organicieni, în special pentru cei cu preocupări în domeniul petrochimiei sau al medicamentelor.

Ș. MOLDOVEANU

OCTAVIAN IORDACHE

Dinamica suspensiilor concentrate

D.C. 541.182.6:531

The settling velocity of high concentration suspensions is related to the volume concentration of the solide phase. There is a stopping concentration obtained in this work from the fluidisation calculations. Finally the author's mathematical settling model is compared with hindered settling experiments.

În sistemele disperse concentrate, particulele au o mişcare dezordonată asemănătoare în principiu cu cea a moleculelor unui fluid aflat în curgere. Caracterul aleatoriu al mişcării se datoreşte numărului mare de particule de forme şi mase diferite aflate concomitent în mişcare.

La suspensiile concentrate se observă o frînare a vitezei medii de sedimentare pe măsură ce concentraţia creşte. Fenomenul de sedimentare frînată este întîlnit în toate utilajele de separare a sistemelor eterogene; la unele procedee cum ar fi flotaţia minereurilor poate să joace un rol predominant.

Pentru îmbunătăţirea proiectării utilajelor mecanice de separare se impune studiul vitezelor de sedimentare frînată. Dinamica suspensiilor concentrate interesează de asemenea pentru proiectarea reactoarelor eterogene fluid-solid.

Relaţii semiempirice

Există un număr relativ mare de relaţii care permit calculul vitezei de sedimentare în funcţie de concentraţie. În cele ce urmează vor fi trecute în revistă unele dintre cele mai utilizate.

Burgers [1] a considerat că mişcarea unei singure particule într-o suspensie poate fi influenţată atît de mişcările cît şi de prezenţa celorlalte particule. Efectul principal al mişcării celorlalte particule îl constituie un curent contrar al lichidului în timp ce prezenţa lor produce creşterea vîscozităţii fluidului. Pentru suspensii de particule sferice Burgers a obţinut ecuaţia:

$$v = v_0 \, (1 + kc)^{-1} \qquad (1)$$

unde v_0 este viteza calculată cu formula lui Stokes; v — viteza de sedimentare a suspensiei la concentraţia volumetrică a solidului în suspensie (c);
k— o constantă empirică egală, în cazul particulelor de dimensiuni aleatoare, cu 6,88.

Steinour [2] a luat în considerare distanţa dintre particule şi a determinat experimental dependenţa viscozităţii suspensiei de viscozitatea mediului şi de concentraţie. El a obţinut următoarea relaţie:

$$v = v_0 \, (1 - c)^2 \, 10^{-1{,}82\,c} \qquad (2)$$

Hawskley [3] a ţinut cont de interacţiunile hidrodinamice dintre particule dar a presupus că nu au loc ciocniri între ele. Această ipoteză constituie o idealizare severă a fenomenului de sedimentare frînată. Ecuaţia obţinută de Hawskley este:

$$v = v_0 \, (1 - c)^2 \exp \left[- \frac{2{,}5\,c}{1 - 0{,}609\,c} \right] \qquad (3)$$

Brinkman [4] a considerat forţele care acţionează asupra unui element de volum fluid care conţine mai multe particule aflate în poziţii staţionare. Forţa de compresie exercitată de particule asupra curentului de fluid a fost presupusă proporţională cu viteza medie şi cu viscozitatea fluidului. Cu aceste ipoteze a rezultat ecuaţia:

$$v = v_0 \left\{ 1 + \frac{3c}{4} \left(1 - \sqrt{8c^{-1} - 3} \right) \right\} \qquad (4)$$

Loeffler şi Ruth [7] au studiat sedimentarea atunci cînd concentraţia particulelor se apropie de zero (domeniul Stokes) şi de 0,5 $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}$ (domeniul Kozeny) şi au formulat expresia:

$$v = v_0 \left\{ \frac{1}{1 - c} + \frac{5{,}7c}{(1 - c)^3} \right\}^{-1} \qquad (5)$$

Oliver [1] consideră ca şi Burgers ambele influenţe ale mişcării şi ale prezenţei relative a particulelor în suspensie. Se ajunge la expresia:

$$v = v_0 \, (1 - kc) \, (1 - Kc^{1/3}) \qquad (6)$$

şi se propun din compararea cu experienţa, valorile $k = 2{,}15$, $K = 0{,}75$.

Dintre aceste relaţii o bună concordanţă cu majoritatea experienţelor a dat relaţia lui Oliver. Faptul se datoreşte şi celor doi parametri empirici k şi K care pot fi ajustaţi. În sfîrşit, trebuie remarcat că rezultatele experimentale diferă mult de la autor la autor şi că experienţele sînt în general nereproductibile [1].

Modelul matematic

Într-o lucrare anterioară [8], pe baza unui model matematic general al fenomenelor de transfer [9] a fost propusă o ecuație cinetică pentru funcția de distribuție a vitezelor particulelor unei dispersii concentrate.

Ecuația cinetică este:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + v\frac{\partial u}{\partial x} = -d_1(u - u_0) + d_1 k_1 uc(\bar{v} - v) \qquad (7)$$

unde $u(x,v,\tau)$ este funcția de distribuție; $u(x,v,\tau)\,dxdv$ — probabilitatea ca o particulă a sistemului dispers să aibă coordonata între x și $x + dx$ și viteza între v și $v+dv$ la momentul τ; u_0 — funcția de distribuție teoretică adică distribuția vitezelor calculate cu relația Stokes; (u_0 caracterizează sistemul la concentrații mici) $\bar{v}$ — viteza medie a particulelor și se calculează cu relația:

$$\bar{v} = \frac{1}{c}\int vu\,dv \qquad (8)$$

c — este concentrația particulelor în sistemul dispers particule—fluid; d_1 și k_1 — constante ale fenomenului, ale căror valori rămîne să fie determinate prin modelare fizică.

O soluție aproximativă

Ecuația integrodiferențială (8) este greu de soluționat ca atare. Pentru început va fi discutat cazul staționar $\frac{\partial u}{\partial \tau} = 0$ și constant $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$. Se presupune deci că distribuția vitezelor depinde în primul rînd de viteze.

Atunci, din (7) se obține relația:

$$u = \frac{u_0}{1 + k_1 c(v - \bar{v})} \qquad (9)$$

Această ecuație a fost interpretată din punct de vedere calitativ într-o lucrare anterioară [8]. Relația (9) se poate scrie în formă aproximativă:

$$u = u_0[1 - k_1 c(v - \bar{v})] \qquad (10)$$

valabilă la concentrații limitate și viteze grupate în jurul vitezei medii. Această ipoteză este utilă în cazul suspensiilor monodisperse.

Din (10) prin înmulțire cu viteza v și integrare pentru toate vitezele posibile se obține:

$$\bar{v} = \bar{v}_0 - k_1 c[\bar{v_0^2} - (\bar{v}_0)^2] \qquad (11)$$

$\bar{v}_0$ este viteza medie teoretică, care se calculează aplicînd relația lui Stokes pentru diametrul mediu. Pentru a se obține relația (11) s-a folosit relația (8) și definiția mediilor statistice din [10].

Rezultatul relației (11) este interesant și pentru că arată că abaterile de la viteza medie teoretică sînt determinate de dispersia $\sigma_0^2 = \bar{v_0^2} - (\bar{v}_0)^2$ vitezelor medii teoretice. Dacă s-ar folosi și alți termeni în relația aproximativă (11) s-ar obține și alte contribuții la frînarea sedimentării. Din formula (11) nu rezultă că în cazul în care sistemul este monodispers viteza de sedimentare este independentă de concentrație. Comportamentul aleatoriu al particulelor este determinat, ca și în teoria cinetico-moleculară, nu numai de diferența de mărime a particulelor ci și de ciocnirile între particule. Deoarece dispersia σ_0^2 este pozitivă [10] rezultă că viteza medie de sedimentare este cu atît mai mică decît viteza medie teoretică de sedimentare cu cît concentrația și dispersia vitezelor sînt mai mari.

Din relația (11) rezultă că există o concentrație a particulelor la care viteza medie se anulează. Această concentrație a fost numită concentrație de blocaj c_b. Din (11) se vede că:

$$c_b = \frac{\bar{v}_0}{k_1(\bar{v_0^2} - (\bar{v}_0)^2)} \qquad (12)$$

În sfîrșit, din relațiile (11) și (12) se obține relația pentru calculul vitezei medii de sedimentare:

$$\bar{v} = \bar{v}_0\left(1 - \frac{c}{c_b}\right) \qquad (13)$$

Relația (13) conține mărimea c_b determinabilă prin modelare. Concentrația c_b depinde de forma particulelor. Ea se poate calcula cu relația $c_b = 1 - \varepsilon_b$ unde ε_b este fracția de goluri a sistemului dispers în condițiile în care s-a ajuns la blocaj, adică mișcarea particulelor încetează în medie.

Pentru determinarea prin calcul al fracției de goluri ε_b se pot utiliza relațiile semiempirice folosite în studiul fluidizării. Sedimentarea frînată este fenomenul invers fluidizării [11] deoarece din punct de vedere hidrodinamic nu are importanță dacă se deplasează fluidul sau particulele. Toate stările cuprinse între începutul fluidizării și începutul antrenării sînt stări de viteză medie nulă deci stări de blocaj din punctul de vedere al sedimentării frînate. În concluzie, fluidizarea descrie stările de blocaj sau staționare ale hidrodinamicii suspensiilor concentrate.

Compararea teoriei cu practica

În cele ce urmează se verifică relația (13) scrisă în forma:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_0} = \left(1 - \frac{c}{1 - \varepsilon_b}\right) \qquad (14)$$

cu ajutorul unor rezultate experimentale provenite din literatură.

Pentru calculul lui ε_b în această lucrare se folosește relația propusă de Z a k i [6] care se scrie cu notațiile deja folosite:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_0} = \varepsilon_b^{4,59} \qquad (15)$$

Din compararea relațiilor (14) și (15) se găsește următoarea legătură între fracția de goluri ε_b și concentrația c:

$$\varepsilon_b^{4,59} = 1 - \frac{c}{1 - \varepsilon_b} \qquad (16)$$

Pentru o anumită concentrație c se poate obține din relația (16) prin încercări succesive valoarea lui ε_b care se utilizează apoi în relația (14).

Tabelul 1

VITEZELE DE SEDIMENTARE ALE PARTICULELOR DE KALLODOC CU DIAMETRUL DE 161 μm ÎN APĂ

Concentrația volumetrică, c	ε_b calculat (16)	Viteza de sedimentare, $\bar{v}$, cm/s	
		măsurată (1)	calculată (14)
0	1	0,261	0,261
0,05	0,86	0,173	0,168
0,10	0,81	0,142	0,124
0,15	0,76	0,118	0,098
0,20	0,72	0,0803	0,075
0,25	0,68	0,0590	0,057
0,30	0,64	0,0446	0,0435
0,35	0,6	0,0306	0,0326

Tabelul 2

VITEZELE RELATIVE DE SEDIMENTARE

Concentrația volumetrică, c	ε_b calculat (16)	Vitezele relative de sedimentare, cm/s				
		Steinour	Lewis	Loeffler	Oliver	calculată (14)
0	1	1	1	1	1	1
0,05	0,86	0,67	0,64	0,72	0,663	0,64
0,10	0,81	0,53	0,54	0,52	0,554	0,47
0,15	0,76	0,41	0,44	0,39	0,451	0,375
0,20	0,72	0,31	0,34	0,28	0,308	0,285
0,25	0,68	0,22	0,26	0,20	0,226	0,22
0,30	0,64	0,15	0,19	0,15	0,171	0,167
0,35	0,60	0,10	0,13	0,11	0,117	0,125

Tabelul 1 cuprinde valorile vitezelor de sedimentare obținute de Oliver [1] pentru sedimentarea unor particule de metacrilat de metil Kallodoc cu diametrul de 161 μm și cu densitatea medie de 1191 kg/m³ în apă la 20°C. Aceste valori sînt comparate cu cele calculate prin metoda propusă în lucrare. Se observă o bună concordanță între teorie și practică mai ales la concentrații mari.

Tabelul 2 cuprinde valorile vitezelor relative măsurate experimental de diferiți autori [1,2,5,7]. În același tabel sînt trecute și valorile calculate cu relația (14). Concordanța teoriei cu experiența este bună în special la concentrații mari.

Concluzii

În lucrare se prezintă o metodă de calcul al vitezelor de sedimentare în funcție de concentrația volumetrică a suspensiei. Spre deosebire de alte metode de calcul, ecuația (14) propusă de autor nu cuprinde constante empirice. Acestea au fost înlăturate grație analogiei fizice între blocarea sedimentării și fenomenul de fluidizare, analogie concretizată prin relația (16). Rezultatele experimentale prezentate în lucrare pledează pentru utilizarea modelului matematic al sedimentării propus într-o lucrare anterioară [8].

Bibliografie

1. Oliver, D. R., Chem. Eng. Sci., nr. 15, 1961 p. 230.
2 Steinour, H., I. E. C., 36, 1944, p. 618, 840, 901.
3. Hawskley, P. G. W., Some Aspects of Fluid Flow, London, 1951.
4. Brinkman, H., Research, nr. 2, 1949, p. 190.
5. Lewis, W. K., Gilliland, E. R., Bauer, W. C., I. E. C. nr. 41, 1949, p. 1104.
6. Zaki, W. N., J. Imp. Coll. Chem. Engng. Soc. nr. 7, 1963,p. 119.
7. Loeffler, A. L., Ruth, B. F., A. I. Ch. E. J., nr. 5, 1959, p. 310.
8. Iordache, O., Zaharia, A., Rev. de Chimie., nr. 12, 1975.
9. Iordache, O., Bratu, Em. A., Rev. de Chimie nr., 2, 1975, p. 178.
10. Iosifescu, M., Mihoc, Gh., Teodorescu, R., Teoria probabilităților și statistica matematică., Ed. tehnică, București, 1966.
11. Brown, C. G., Units Operations., New York, J. Wiley, 1950.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITĂ

BREVET R.S.R. NR. 59713

Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxidului de magneziu din dolomită, avînd performanțe calitative superioare.

În scopul obținerii unui hidroxid de magneziu microcristalin, de mare activitate chimică, se tratează precipitatul umed de carbonat bazic de magneziu, avînd un conținut de 15% MgO, cu o soluție de NaOH 350 g/l la 70—80°C, prin agitare, obținîndu-se o suspensie de $Mg(OH)_2$ care, după filtrare, spălare la 50—60°C și uscare la 120°C, se calcinează la 350—400°C, timp de 60 de minute.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:
— oferă posibilitatea obținerii unui oxid de magneziu de calitate superioară din punct de vedere al compoziției produsului farmaceutic;
— din punct de vedere al activității chimice, produsul obținut prezintă un indice de absorbție superior produselor cunoscute pe piața mondială;
— conform procedeului, alături de oxidul de magneziu rezultă un disponibil de bioxid de carbon;
— procedeul oferă posibilitatea obținerii carbonaților alcalini din hidroxizii alcalini în cazul în care disponibilul de bioxid de carbon se valorifică în acest sens;
— procedeul tehnologic se conduce ușor și în flux continuu.

Dosar nr. 73507
Data înregistrării: 16.01.1973
Data publicării: 30.11.1975

Autori:
Chim. Ioan Suciu
Ing. Mikloș Elod Hints

Int. cl.: Col F 5/02
Cl.: 12 m 5/02
Titular:
Combinatul de produse sodice-Ocna Mureș

VSEVOLOD RADCENCO

O metodă de calcul al coeficientului de debit al compresorului frigorific cu piston

D.C. 621:512.001.24

The author proposes a method for the study of the refrigerant suction into the cylinder of the reciprocating refrigeration compressor. According to the obtained relation allowing the determination of the Ta temperature at the end of the suction process, a more general expression of the λ output coefficient for the reciprocating refrigeration compressor was established. The effects of the constructive and functional factors of the compressor on the λ coefficient are precisely stated.

Determinarea prin calcul teoretic a gradului de umplere a cilindrului unui compresor are la bază metoda coeficienților parțiali de debit [1,2,3,5]:

$$\lambda = \lambda_0 \lambda_p \lambda_T \lambda_e \qquad (1)$$

unde:

λ este coeficientul de debit al compresorului;
λ_0 — coeficientul de reducere a debitului datorită spațiului mort;
λ_p — coeficientul de reducere a debitului datorită laminării gazului aspirat;
λ_T — coeficientul de încălzire a gazului;
λ_e — coeficientul de etanșeitate.

Deși duce, în general, la rezultatele corecte, expresia (1) prezintă și unele aspecte insuficient fundamentate din punct de vedere teoretic, cum sînt, de exemplu, cele care se referă la coeficientul λ_T [6]. Pentru elucidarea acestor aspecte în acest articol este propusă o metodă originală de studiu al proceselor de lucru ale unei trepte de compresor cu piston punîndu-se un accent deosebit asupra procesului de aspirație. Această metodă permite stabilirea unei expresii mai generale de calcul a coeficientului de debit λ.

Diagrama $p-V$ a compresorului cu piston

Diagrama $p-V$ a unui compresor cu piston este arătată în figura 1. Ipotezele simplificatoare potrivit cărora se desfășoară procesele sînt următoarele [4]:

— procesele de aspirație $d-a$ și refulare $c-r$ au loc la presiunile constante p_a (inferioară presiunii p_1 din conducta de aspirație, cu valoarea pierderilor de presiune Δp_a caracteristice traseului de aspirație) și respectiv p_r (superioară presiunii p_2 din conducta de refulare cu Δp_r care reprezintă pierderile de presiune ale traseului de refulare):

$$p_a = p_1 - \Delta p_a;\ p_r = p_2 + \Delta p_r \qquad (2)$$

— procesele de comprimare $a-c$ și destindere $r-d$ sînt considerate politrope cu exponenți constanți n_c și n_d în cursul cărora gazul schimbă căldurile Q_{p_c} și Q_{p_d} cu pereții cilindrului;

— agentul de lucru se comportă ca un gaz perfect [1].

Notațiile principale utilizate în studiu sînt următoarele:

— coeficientul spațiului mort: $\sigma = \frac{V_0}{V_s}$;

— raportul de comprimare al compresorului: $H = \frac{p_2}{p_1}$;

— raportul de creștere a presiunii în cilindrul compresorului: $H_c = \frac{p_r}{p_a}$;

— coeficientul pierderilor relative de presiune la aspirație: $\psi_a = \frac{\Delta p_a}{p_1}$;

— coeficientul pierderilor relative de presiune la refulare: $\psi_r = \frac{\Delta p_r}{p_r}$;

— raportul de scădere a temperaturii în refulare: $\theta_r = \frac{T_c}{T_r}$.

Se observă imediat că:

$$p_a = p_1(1 - \Psi_a);\ p_r = \frac{p_2}{1 - \Psi_r};\ H_c = \frac{H}{\psi} \qquad (3)$$

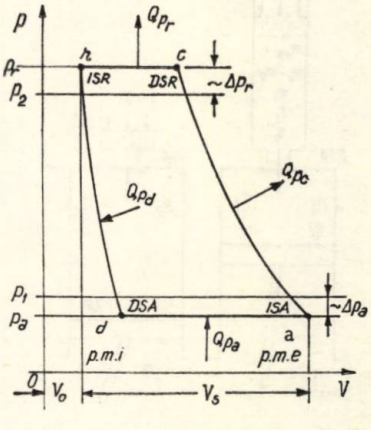


Fig. 1

unde:

$$\Psi = (1 - \Psi_a)(1 - \Psi_r) \tag{4}$$

reprezintă coeficientul global al pierderilor de presiune în aspirație și refulare.

Studiul procesului de aspirație

Pentru determinarea temperaturii T_a a agentului aspirat se procedează la schematizarea procesului de aspirație așa cum se arată în figura 2.

La deschiderea supapei de aspirație DSA (fig. 2,α) în cilindru se află cantitatea de gaz rezidual $m_d = m_r$ care ocupă volumul V_d la parametrii p_a și T_d. Cantitatea de gaz $m_{as} = m_a - m_d$ care urmează să pătrundă în cilindru ocupă volumul V_1 în conducta de aspirație la parametrii p_1 și T_1; ea este separată de restul gazului din coloana de aspirație prin pistonul imaginar de gaz aflat sub acțiunea presiunii inițiale p_1.

La închiderea supapei de aspirație ISA (fig. 2, β) în cilindru se află cantitatea de gaz m_a care ocupă volumul V_a la parametrii p_a și T_a.

După aplicarea ecuației de bilanț energetic sistemului cilindru-conductă de aspirație rezultă:

$$Q_{pa} = I_\beta - I_\alpha = \xi_a \cdot I_\alpha \tag{5}$$

unde ξ_a reprezintă un coeficient care ține seama de influența schimbului de căldură Q_{p_a} al gazului cu pereții cilindrului asupra entalpiei inițiale I_α a sistemului considerat.

Notînd cu:

$$\theta_a = 1 + \xi_a \tag{6}$$

rezultă că entalpia finală I_β a sistemului este exprimată pe baza relației:

$$I_\beta = \theta_a \cdot I_\alpha \tag{7}$$

în care:

$$I_\alpha = m_d\, c_p\, T_d + (m_a - m_d)\, c_p\, T_1 \tag{8}$$

$$I_\beta = m_a\, c_p\, T_a \tag{9}$$

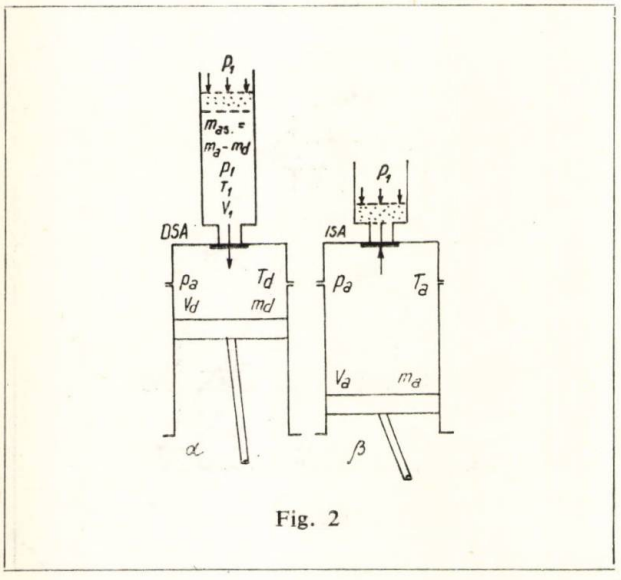


Fig. 2

Înlocuind I_α și I_β în relația (7), după simplificări, se obține:

$$\frac{T_a}{T_1} = \theta_a \left[1 - \left(1 - \frac{T_d}{T_1}\right)\frac{m_d}{m_a}\right] \tag{10}$$

Pentru prelucrarea expresiei (10) se ține seama de:

$$\frac{m_d}{m_a} = \frac{m_r}{m_a} = \frac{p_r}{p_a} \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot \frac{T_a}{T_r} = \frac{H}{\Psi} \cdot \frac{\sigma}{1+\sigma} \cdot \frac{T_a}{T_r} \tag{11}$$

De asemenea:

$$\frac{T_a}{T_c} = \left(\frac{p_a}{p_c}\right)^{\frac{n_c - 1}{n_c}} = \left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1 - n_c}{n_c}} \tag{12}$$

În consecință:

$$\frac{m_d}{m_a} = \theta_r \frac{\sigma}{1+\sigma}\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_c}} \tag{13}$$

Temperatura la finele destinderii se determină astfel:

$$\frac{T_d}{T_r} = \left(\frac{p_d}{p_r}\right)^{\frac{n_d - 1}{n_d}} = \left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1 - n_d}{n_d}} \tag{14}$$

Produsul expresiilor (12) și (14) conduce la:

$$\frac{T_d}{T_a} = \frac{1}{\theta_r}\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d} - \frac{1}{n_c}} \tag{15}$$

Rezolvînd sistemul de ecuații format din relațiile (10), (13) și (15) se obține expresia temperaturii gazului la finele aspirației T_a:

$$\frac{T_a}{T_1} = \theta_a \frac{1 - \sigma\left[\theta_r \left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_c}} - 1\right]}{1 - \sigma\left[\theta_a \left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]} \tag{16}$$

Pe baza relației (16) se poate trece la stabilirea unei expresii generale a coeficientului de debit λ.

Expresia coeficientului de debit al compresorului cu piston

Coeficientul de debit al unei trepte de compresor cu piston poate fi definit și ca raport între masa gazului refulat din cilindru m_{ref} și masa gazului m_{V_s} care ar putea fi aspirat în volumul cursei pistonului V_s în condițiile de presiune p_1 și temperatură T_1 din conducta de aspirație:

$$\lambda = \frac{m_{ref}}{m_{V_s}} \tag{17}$$

Observînd că [2]:

$$\lambda_e = \frac{m_{ref}}{m_{as}} \tag{18}$$

reprezintă un coeficient de etanşeitate al compresorului rezultă că:

$$\lambda = \lambda_e \frac{m_{as}}{m_{V_s}} \tag{19}$$

Pentru prelucrarea expresiei (19) se ţine seama că:

$$m_{as} = m_a - m_d = m_a\left(1 - \frac{m_d}{m_a}\right) =$$

$$= \frac{p_a V_a}{RT_a}\left[1 - \theta_r \frac{\sigma}{1+\sigma}\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_c}}\right] \tag{20}$$

$$m_{V_s} = \frac{p_1 V_s}{RT_1} \tag{21}$$

R fiind constanta agentului de lucru.

Rezultă imediat că:

$$\lambda = \lambda_e (1 - \Psi_a)\left\{1 - \sigma\left[\theta_r\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_c}} - 1\right]\right\}\frac{T_1}{T_a} \tag{22}$$

Corelînd relaţiile (16) şi (22) se ajunge la o expresie originală, mai generală, de calcul a coeficientului de debit al unei trepte de compresor cu piston:

$$\lambda = (1 - \Psi_a)\frac{\lambda_e}{\theta_a}\left\{1 - \sigma\left[\theta_a\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]\right\} \tag{23}$$

Prin particularizarea expresiei (23) se obţin următoarele relaţii:

— pentru $\lambda_e = 1$: $\lambda' = \dfrac{1 - \Psi_a}{\theta_a}\left\{1 - \sigma\left[\theta_a\left(\dfrac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]\right\}$

— pentru $\theta_a = 1$: $\lambda'' = (1 - \Psi_a)\left\{1 - \sigma\left[\left(\dfrac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]\right\}$

— pentru $\Psi_a = \Psi_r = 0$: $\lambda''' = 1 - \sigma\left(H^{\frac{1}{n_d}} - 1\right)$

Trăsătura caracteristică a expresiei (23) constă în prezenţa coeficientului θ_a care ţine seama, global, de influenţa schimbului de căldură cu pereţii cilindrului în timpul aspiraţiei. Deoarece $\theta_a > 1$, rezultă că intensificarea acestui schimb de căldură de la pereţii cilindrului la agentul de lucru determină micşorarea importantă a coeficientului de debit al compresorului cu piston.

Cunoscînd valorile coeficientului de debit care caracterizează funcţionarea şi construcţia diferitelor tipuri de compresoare frigorifice cu piston şi aplicînd relaţia (23) se pot calcula valorile coeficientului θ_a care ţine seama de transferul de căldură în procesul de aspiraţie. Datele astfel obţinute pot fi utilizate în proiectarea şi experimentarea compresoarelor frigorifice.

Exemplu de calcul. Se consideră cazul unui compresor frigorific cu amoniac caracterizat prin [1]: $\sigma = 5\%$, $H = 6$, $\psi_a = \psi_r = 7\%$, $n_d = 1{,}1$, $n_c = 1{,}25$ şi $\lambda_e = 0{,}97$; apreciind că $\theta_a = 1{,}05$ şi $\theta_r = 1{,}08$ rezultă:

$$\Psi = (1 - \Psi_a)(1 - \Psi_r) = (1 - 0{,}07)^2 = 0{,}866$$

$$\frac{T_a}{T_1} = \theta_a \frac{1 - \sigma\left[\theta_r\left(\dfrac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_c}} - 1\right]}{1 - \sigma\left[\theta_a\left(\dfrac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]} =$$

$$= 1{,}05 \frac{1 - 0{,}05\left[1{,}08\left(\dfrac{6}{0{,}866}\right)^{\frac{1}{1{,}25}} - 1\right]}{1 - 0{,}05\left[1{,}05\left(\dfrac{6}{0{,}866}\right)^{\frac{1}{1{,}1}} - 1\right]} = 1{,}12$$

$$\lambda = (1 - \Psi_a)\frac{\lambda_e}{\theta_a}\left\{1 - \sigma\left[\theta_a\left(\frac{H}{\Psi}\right)^{\frac{1}{n_d}} - 1\right]\right\} =$$

$$= (1 - 0{,}07)\frac{0{,}97}{1{,}05}\left\{1 - 0{,}05\left[1{,}05\left(\frac{6}{0{,}866}\right)^{\frac{1}{1{,}1}} - 1\right]\right\} =$$

$$= 0{,}64$$

În continuare, sînt prezentate influenţele exercitate de unii factori constructivi şi funcţionali asupra coeficientului de debit al compresorului frigorific cu piston.

Influenţa raportului de comprimare H

Mărirea raportului de creştere a presiunii H exercită o influenţă negativă importantă asupra umplerii cilindrului unui compresor cu piston. Această influenţă ($H = 3-9$) este arătată în figurile 3,4,5,6, şi 7 pentru diferite valori ale coeficienţilor σ, Ψ_a, θ_a, n_d şi Ψ_r.

Se constată următoarele:

— creşterea lui σ conduce la înrăutăţirea umplerii care se accentuează pe măsură ce H creşte;

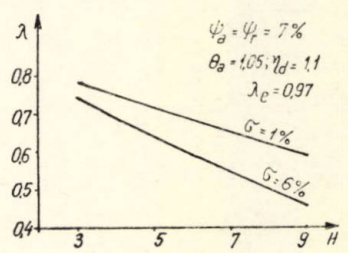


Fig. 3

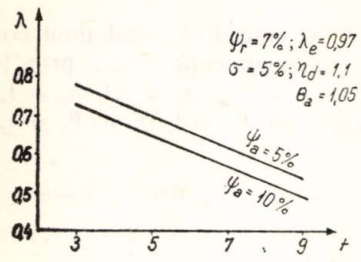


Fig. 4

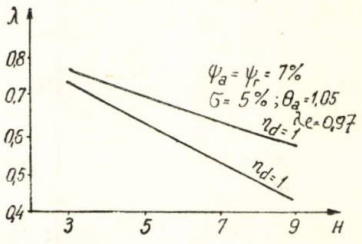


Fig. 6

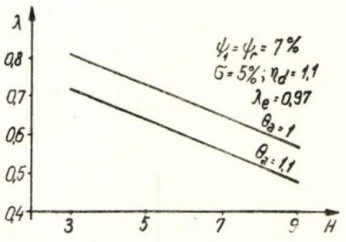


Fig. 5

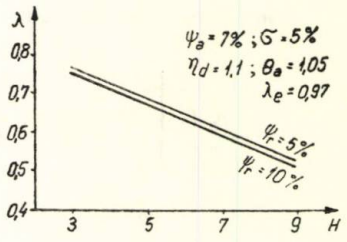


Fig. 7

— mărirea lui Ψ_a se traduce prin reducerea lui λ;
— intensificarea transferului de căldură în aspiraţie, reflectată prin creşterea lui θ_a determină scăderea importantă a lui λ;
— micşorarea transferului de căldură în destindere concretizată prin mărirea lui n_d determină îmbunătăţirea umplerii care se accentuează o dată cu creşterea lui H;
— creşterea rezistenţelor hidraulice ale traseului de refulare luate în considerare prin coeficientul Ψ_r determină reducerea lui λ, această influenţă fiind însă sensibil mai redusă decît cea a lui Ψ_a.

Concluzii

În articol este propusă o metodă de studiu al proceselor de lucru ale unui compresor frigorific cu piston. Pe baza analizei termodinamice a procesului de aspiraţie a fost obţinută relaţia de calcul al temperaturii agentului de lucru aspirat în cilindrul compresorului. Această relaţie a permis stabilirea unei expresii mai generale a coeficientului de debit care ţine seama de influenţele exercitate de cei mai importanţi factori constructivi şi funcţionali ai treptei de comprimare. Este evidenţiată corelaţia dintre transferul de căldură în timpul aspiraţiei şi coeficientul de debit al compresorului frigorific cu piston.

Bibliografie

1. Veinberg, B. S., Porşnevie kompressori holodilnih maşin. Gostorghizdat, 1960.
2. Zaharenko, S. E. ş.a., Porşnevie kompressori. Maşghiz, 1961.
3. Bouché Kolbenverdichter. Springer Verlag, 1968.
4. Radcenco, Vs. Optimizarea performanţelor compresorului C 5 fabricat de Uzinele „Timpuri Noi", cu utilizarea calculatorului electronic numeric. Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică festivă a Institutului politehnic Bucureşti, iulie, 1972.
5. Vainstein, V. D., Kantorovici, V. I., Nizkotemperaturnie holodilnie ustanovki. Pişcevaia promîşlennost, 1972.
6. Kaminsky, J., Teplotni soucinitel u pistovych kompressoru. Sb. ved. pr. VSB Ostrave R. Strojn., 8, nr. 1, 1972, p. 73—83.

MIHAI V. POPA

Efectul temperaturii și al concentrației de acid clorhidric asupra fracturării unor oțeluri de mare rezistență mecanică

D.C. 620.178.7:669.18

The influence has been studied of temperature and hydrochloric acid concentration on the sensibility to fracturing of the J-55, C-75 and N-80 type steels subjected to some mechanical elongation charges of 45 kgf/mm².
The experimental results indicate the fracturing time values of these steels in hydrochloric acid medium of concentrations up to 28% and temperatures up to 90°C.

O caracteristică comună a oțelurilor de mare rezistență mecanică o constituie gradul sensibil de fragilizare sub tensiune mecanică, în medii care conțin hidrogen [1]. O mare parte din aceste oțeluri se deteriorează ca urmare fie a acestui proces de fragilizare prin hidrogen, fie a procesului electrochimic de coroziune sub sarcină mecanică. O distincție clară între modul cum acționează cele două tipuri de procese în astfel de medii este greu de făcut [2].

Mediile care conțin HCl sînt medii specifice, care produc fisurarea și, în final, fracturarea oțelurilor supuse coroziunii fisurante sub tensiune. O serie de studii [3—6] s-au referit la producerea acestui fenomen în cazul unor aliaje de titan [7] sau al unor oțeluri inoxidabile [5].

În timpul acidizării, metodă folosită în industria petrolieră, are loc fracturarea țevilor de extracție în mediu de acid clorhidric. Se consideră că [8] fisuri intergranulare sau transgranulare apar în țevile din oțel a căror limită de curgere este de aproximativ 130,75 kgf/mm².

Partea experimentală

În această lucrare au fost efectuate încercări pentru determinarea efectului pe care îl au concentrația de acid clorhidric și temperatura mediului asupra fracturării oțelurilor de mare rezistență mecanică, tip J-55, C-75, și N-80 (după API), folosite în industria petrolieră. Cele trei tipuri de oțeluri a căror compoziție chimică și structură a fost redată într-o lucrare anterioară [9], au fost studiate la aceeași valoare a sarcinii mecanice de întindere, și anume 45 kgf/mm².

Tensionarea probelor s-a făcut pe aparate tip Unisteel-Distington. Valorile (în %) din rezistența de rupere (σ_r) a oțelurilor tensionate la 45 kgf/mm² sînt redate în tabelul 1.

Înaintea fiecărei determinări, probele au fost polisate mecanic cu hîrtie metalografică (pînă la granulația de 800), apoi au fost degresate în benzen și spălate în acetonă.

Încercările s-au făcut într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară. Ca mediu de încercare

Tabelul 1

Tip de oțel	σ_r, kgf/mm²	σ, kgf/mm²	% σ_r
J — 55	60,50	45,00	74,38
C — 75	75,00	45,00	60,00
N — 80	76,10	45,00	59,13

s-a folosit HCl de 5, 15, 18 și 28%. Soluțiile au fost preparate cu reactivi p.a. și cu apă dublu distilată, efectuîndu-se determinări la temperaturile de 25, 50, 75 și 90 ± 1°C.

Rezultate și discuții

Variația timpului de fracturare cu temperatura, pe probele de oțel studiate pentru o sarcină mecanică de întindere de 45 kgf/mm², este redată în figurile 1,2 și 3. Valorile experimentale ale timpului de fracturare la temperaturile respective sînt redate în tabelul 2.

După cum se poate observa, (fig. 1—3 și tabelul 2), timpul de fracturare scade cu creșterea temperaturii, la aceleași valori ale concentrației de HCl. De asemenea, timpul de fracturare crește cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, adică în sensul: J-55 < < C-75 < N-80, la aceleași valori ale concentrației de acid clorhidric și ale temperaturii.

Variația timpului de fracturare cu concentrația de acid clorhidric este redată în figura 4, iar valorile timpului de fracturare, în tabelul 2.

Se observă că, la aceleași temperaturi, timpul de fracturare scade cu creșterea concentrației de acid, pe același tip de oțel. Pe baza rezultatelor experimentale se poate spune, deci, că la aceeași valoare a tensiunii mecanice aplicate probelor (45 kgf/mm²), timpul de fracturare crește cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, la aceeași valoare a temperaturii și concentrației mediului.

De asemenea, creșterea concentrației de acid sau a temperaturii, sau creșterea ambilor factori, duce la o micșorare a timpului de fracturare a oțelului tensionat la 45 kgf/mm². Valorile cele mai ridicate ale timpului de fracturare, atît la concentrații de acid,

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE ALE TIMPULUI DE FRACTURARE (ORE) ALE OȚELURILOR TESTATE ÎN MEDIUL DE ACID CLORHIDRIC $\sigma = 45$ kgf/mm²

Tip de oțel	J—55				C—75				N—80			
t, °C / HCl, %	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
5	140,50	20,30	4,50	1,75	155,50	26,00	5,50	2,50	160,50	27,00	6,00	2,85
15	35,50	5,50	1,25	0,50	39,50	5,80	1,45	0,70	41,50	7,00	1,50	0,75
18	22,50	3,50	0,85	0,40	23,25	4,00	1,05	0,50	25,50	5,05	1,10	0,55
28	7,50	1,40	0,35	0,20	10,75	2,10	0,45	0,25	11,50	2,45	0,60	0,30

cît și la temperaturi mai mari, s-au găsit pentru oțelul cu cea mai ridicată valoare a rezistenței la rupere (N-80).

În reprezentările din figurile 1—4, este redată, de asemenea, și variația timpului de fracturare cu 1/T, din care se pot calcula energiile de activare al procesului de coroziune. Acest calcul s-a făcut pe baza relației:

$$E = 4{,}576 \operatorname{tg}\alpha \text{ (cal/mol)}$$

unde:

$\operatorname{tg}\alpha$ reprezintă panta funcției timp de fracturare = f(1/T). Valorile energiilor de activare calculate pe baza acestei relații sînt redate în tabelul 3.

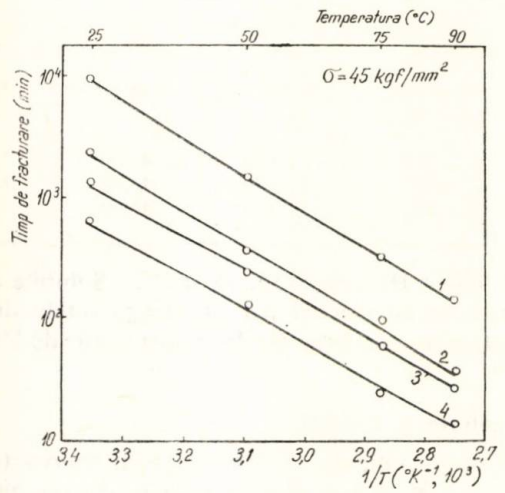


Fig. 1. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțelul J — 55, în mediu de HCl, la $\sigma = 45$ kgf/mm²;
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%;
3 — HCl 18%; *4* — HCl 28%

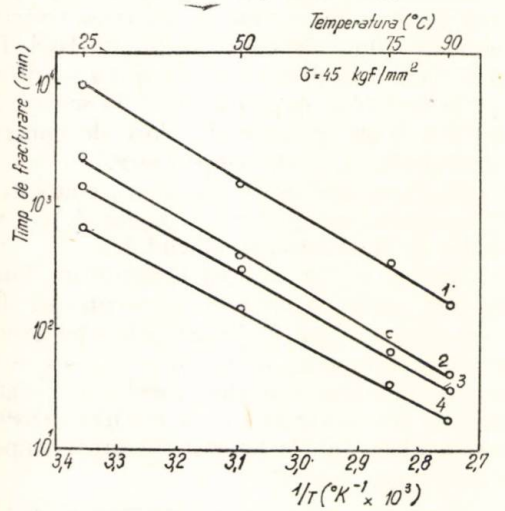


Fig. 2. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțelul C—75, în mediu de HCl, la $\sigma = 45$ kgf/mm²:
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%;
3 — HCl 18%; *4* — HCl 28%

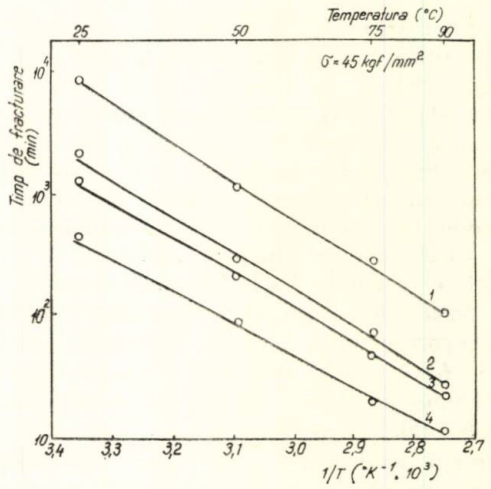


Fig. 3. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțelul N — 80, în mediu de HCl, la $\sigma = 45$ kgf/mm²:
1 — HCl 5%; *2* — HCl 15%;
3 — HCl 18%; *4* — HCl 28%

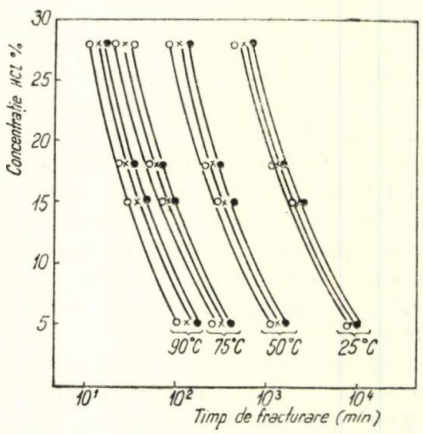


Fig. 4. Variația timp de fracturare — concentrație HCl, pe probe tensionate la 45 kgf/mm².:
$\tau = 45$ kgf/mm², × — C—75; ● — N—80; O — J 55.

Tabelul 3

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE kcal/mol ALE PROCESULUI DE COROZIUNE A OȚELURILOR TESTATE ÎN MEDIUL DE HCl $\sigma = 45$ kgf/mm²

Tip de oțel	HCl, %			
	5	15	18	28
J-55	22,147	21,530	19,786	18,761
C-75	23,616	22,880	20,916	19,786
N-80	24,403	23,616	21,530	20,916

Se observă că energiile de activare cresc odată cu rezistența la rupere a oțelurilor, pentru aceleași valori ale concentrației de HCl și, de asemenea, scad cu creșterea concentrației de acid, pentru același tip de oțel. Acestea explică valorile experimentale date în tabelul 2. Deoarece, în timpul procesului de coroziune care are loc, se produce o puternică degajare de hidrogen, aceasta fiind cu atît mai mare cu cît concentrația de acid este mai ridicată, fracturarea este cu atît mai rapidă cu cît cantitatea de hidrogen (atomi sau protoni) din mediu este mai mare (Aceasta crește odată cu creșterea temperaturii și a concentrației de acid clorhidric din mediu).

Concluzii

Influența celor doi factori studiați: temperatura și concentrația de acid clorhidric, asupra fracturării oțelurilor J-55, C-75 și N-80 supuse la o tensiune de întindere constantă de 45 kgf/mm², au arătat următoarele:

— timpul de fracturare scade cu creșterea concentrației, la aceleași valori ale temperaturii, pentru același tip de oțel;

— timpul de fracturare scade cu creșterea temperaturii, la aceeași concentrație de acid clorhidric, pentru același tip de oțel;

— timpul de fracturare crește cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, la aceleași valori ale concentrației și temperaturii mediului corosiv;

— creșterea ambilor factori, temperatură și concentrație, duc la o micșorare a timpului de fracturare a oțelurilor încercate. Aceasta este explicată prin variația energiei de activare a procesului de coroziune sau prin creșterea cantității de hidrogen din mediu, care penetrează rețeaua metalică, ducînd la fracturarea acesteia.

Bibliografie

1. Setterlund, R. B. Materials Protection **4**, 1965, p. 27.
2. Pinard Legry, G., Montouelle, J. Corrosion et Anticorrosion **17**, 1969, p. 7.
3. Nielsen, N. A. Corrosion **27**, 1971, p. 173.
4. Bianchi, G., Mazza F., Torchio, S. „Conf. on the Theory of Stress Corrosion Cracking", NATO Science Comitee, Ericeira, Portugal, Corr. Sci., 1971.
5. Bianchi, G., Mazza, F., Torchio, S., „5th International Congr. Metallic Corrosion", NACE, Houston, 1974, p. 380.
6. Haney, E. G., Fugassi, P., Christner, D. B. Corrosion **28**, nr. 1, 1972, p. 17.
7. Chen, C. M., Kirkpatrick, H. B. Corrosion **30**, nr. 6, 1974, p. 218.
8. Coulter, A. W., Claiborne, T. S., Materials Protection **7**, nr. 6, 1968, p. 23.
9. Radovici, O., Popa, M. V., Rev. Chim. **26**, nr. 8, 1975, p. 672

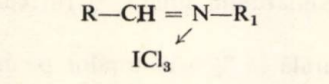
* * *

brevet

COMPUȘI COMPLECȘI AI TRICLORURII DE IOD ȘI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA LOR

BREVET R.S.R. NR. 59597

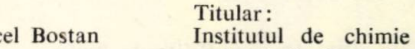
Invenția se referă la noi compuși complecși ai triclorurii de iod cu liganzi, conținînd grupa azometinică, precum și la un procedeu de preparare a acestora. Compușii, conform invenției, au importante proprietăți oxidante și halogenate, care corespund formulei generale (I):



(I)

în care simbolul R reprezintă radicalul fenil, R_1 — radicalul fenil, metil, etil sau radicalul — N=CH—R_2 (unde R poate fi radicalul fenil, metil sau etil), și sînt substanțe cristaline, de culoare galbenă, care se descompun la topire.

Ei se prepară prin tratarea unei azometine cu formula generală (II):



(II)

cu triclorură de iod în raporturi stoichiometrice de 2:1—1:2, în mediu de tetraclorură de carbon, la o temperatură cuprinsă între — 10 și + 10°C și sub agitare continuă.

Invenția prezintă ca avantaje obținerea cu randamente bune a unor compuși complecși, care pot fi utilizați în anumite concentrații în soluții apoase, ca substanțe cu acțiune bacteriostatică și bactericidă.

Dosar nr. 68.672 Int. Cl.: C 07 C 119/06
Data înregistrării: 06.11.1971 Cl.: 21 q, 10; 12 q, 12
Data publicării: 30.11.1975

Autor: Chim. Marcel Bostan

Titular: Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni"—Iași

RADU BULĂCEANU
POMPILIA DUMITRESCU

Contribuţii la determinarea cantitativă a pămînturilor rare prin spectrometrie de masă

D.C. 546.65:535.31

The paper presents some considerations on a new technique for the preparation of samples with copper powder and the correlation between sensitivity coefficients established on synthetic standards and data reported in the literature.

În literatura de specialitate se cunosc o serie de lucrări [1,2,3] care prevăd metode rapide instrumentale, de determinare a pămînturilor rare, ca oxizi şi ca metale. Una dintre metodele utilizate în ultima decadă, în analiza pămînturilor rare în matrici de pămînturi rare, o constituie spectrometria de masă cu sursă de scîntei. Se cunosc diferite tehnici de preparare a probelor pentru analiza prin spectrometrie de masă [4, 5]. Metodele descriu folosirea standardului intern (In_2O_3) sau a unui oxid de pămînturi rare (Er_2O_3) pentru determinarea cantitativă a elementelor de pămînturi rare. În general, probele sînt amestecate cu grafit. Coeficienţii de sensibilitate determinaţi pe baza datelor experimentale [4, 6, 7], prezintă o oarecare discrepanţă faţă de cei calculaţi folosind modelele empirice propuse în literatură [6, 7]. Aceste discrepanţe sînt discutate în termeni de efecte de discriminare instrumentală, potenţial de ionizare, viteză de volatilizare etc.

În prezenta lucrare, autorii şi-au propus să verifice valorile obţinute pentru coeficienţii de sensibilitate determinaţi pe etaloane preparate sintetic, cu valorile indicate în literatură.

Partea experimentală

Pentru stabilirea coeficienţilor de sensibilitate s-au preparat etaloane de oxizi puri de pămînturi rare. S-au amestecat cu pulbere de cupru electrolitic de granulaţie 0,04—0,05 mm în raport 1 : 1 în greutate şi s-au pastilat prin presare la 100 atm sub formă de electrozi, de secţiune dreptunghiulară, cu lungime de 12—15 mm. Pentru verificarea coeficienţilor de sensibilitate, aceleaşi etaloane s-au amestecat cu pulbere de grafit de puritate spectrală. Diferitele materiale analizate au fost pregătite în aceeaşi manieră.

Aparatura utilizată, condiţiile de lucru

Spectrometru de masă cu dublă focalizare J.M.S.—O1B(M). Presiunea în camera de scînteiere, $1—3.10^{-7}$ torri. Presiunea în analizor a fost menţinută sub $2,0—10^{-8}$ torri. Lăţimea pulsului — 40 μs, tensiunea de accelerare 24,0 kV, frecvenţa pulsului—1 khz. Pentru detecţia ionilor s-au folosit plăci Ilford Q_2. Plăcile au fost developate în revelator ID—19 timp de 2 min, fixate în soluţie de tiosulfat de potasiu cu metabisulfit de potasiu, timp de 5 min şi uscate în aer. Citirea plăcilor s-a făcut la microfotometrul automat JMD — 2 C la care s-a folosit o fantă de 5μ. Prelucrarea datelor s-a făcut folosind calculatorul JEC-6 cu program special pentru spectrometria de masă anorganică.

Rezultate şi interpretarea lor

Pentru analiza cantitativă, s-au măsurat liniile spectrale ale ionilor cu o sarcină electrică. Pentru liniile spectrale pe care calculatorul nu le-a putut rezolva cu un grad suficient de precizie s-au făcut măsurători manuale. Concentraţia elementului dorit s-a calculat folosind formula de mai jos după ce s-au obţinut expunerile E_s, E_i pentru acelaşi grad de înnegrire, din graficul $D = f(\log E)$:

$$\frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{x}{100} \cdot \frac{I_s}{I_i}\frac{S_s}{S_i} \cdot \frac{A_i}{A_s}\frac{M_i}{M_s} \cdot 10^6 \text{ p.p.m. atomic}$$

(indicii s şi i se referă la standard şi impuritate:)

unde:

E reprezintă expunerile în coulombi, la care o anumită linie devine vizibilă;
x — concentraţia standardului intern % (în cazul de faţă, Fe);
I — abundenţa naturală în % a izotopilor pe care se bazează estimarea;
S — coeficienţii de sensibilitate relativă;
A — aria liniei spectrale (mm^2);
M — greutăţile moleculare, corespunzătoare.

Pentru testări de reproductibilitate s-au expus etaloanele pe mai multe plăci.

În tabelul 1 se prezintă valorile coeficienților de sensibilitate obținuți experimental, față de cei din literatură.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SENSIBILITATE DETERMINAȚI PE ETALOANE SINTETICE

Nr. crt.	Element	C_s în cupru	C_s în carbon	C_s [4]
1	Y	0,93	1,01	0,83
2	La	0,80	0,83	1,00
3	Ce	0,99	1,06	0,81
4	Pr	0,77	1,05	1,00
5	Nd	0,81	0,80	0,84
6	Sm	0,96	1,00	1,73
7	Eu	1,08	1,10	—
8	Gd	2,10	1,01	1,17
9	Tb	0,74	0,99	0,92
10	Dy	0,85	0,80	0,83
11	Ho	0,64	0,50	0,46
12	Er	0,70	0,80	0,84
13	Tm	1,07	—	—
14	Yb	1,30	1,24	1,78
15	Lu	0,57	0,65	0,65

Pentru calcularea coeficienților de sensibilitate relativă S_r s-a aplicat relația acceptată în literatura de specialitate.

$$S_r = \frac{\text{concentrația unui constituent obținut experimental}}{\text{concentrația reală a aceluiași constituent}}$$

Din tabelul 1 se constată că folosind ca mediu de tamponare și excitare fie pulberea de cupru electrolitic, fie pulberea de cărbune de puritate spectrală, se obțin practic aceiași coeficienți de sensibilitate relativă. Față de valorile obținute în literatură, există anumite discrepanțe, care se datoresc fie modului de omogenizare al probelor, fie efectelor de instrumentație.

În cazul utilizării ca standard intern, CeO_2 a cărui concentrație a fost determinată prin analiza prin fluorescență de raze X, se constată că valoarea coeficienților de sensibilitate relativă tinde spre 1.
Această părere a fost confirmată și prin analiza chimică a sumei oxizilor de pământuri rare, în diverse matrici de pământuri rare.

Valorile obținute prin analiză chimică sînt în bună concordanță cu cele obținute folosind tehnica spectrometriei de masă fără a utiliza coeficienți de sensibilitate relativă. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Utilizarea coeficienților de sensibilitate și verificarea valorilor obținute prin analiza chimică au permis analiza oxizilor de pământuri rare, prin spectrometrie de masă, la diferite nivele de concentrație. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Un alt tip de analize prin spectrometrie de masă l-a constituit determinarea impurităților de oxizi de pământuri rare în oxid de neodim pur. Folosind oxid de neodim Johnson-Matthey, a cărei compoziție a fost cunoscută, s-a verificat validitatea ipotezei de mai sus, privitoare la tendința spre valoarea 1 a coeficienților de sensibilitate relativă. Rezultatele obținute pe diferite probe de oxid de neodim sînt rezumate în tabelul 4.

Din datele prezentate rezultă o relativă independență a valorilor coeficienților de sensibilitate, față de natura matricei, fapt subliniat și de unii autori [10].

Datorită acestor constatări, s-au putut extrapola acești coeficienți și în analiza altor oxizi de pământuri rare, de puritate (La_2O_3, CeO_2). În tabelele 5 și 6 se prezintă impuritățile de oxizi de pământuri rare în acești oxizi, determinate prin spectrometrie de masă cu sursă cu scîntei.

Tabelul 2

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN CONCENTRATE MONAZITICE, %

Nr. crt.	Nr. probă / oxizi	1	2	3	4	5	6	7
1	Y	1,20	0,11	0,03	0,030	0,003	0,042	1,760
2	La	5,30	10,80	7,75	18,400	8,200	11,790	21,000
3	Ce	10,60	33,00	19,50	35,500	23,800	15,200	36,000
4	Pr	1,20	1,60	1,24	2,270	1,140	2,120	3,900
5	Nd	5,00	7,25	5,70	19,000	5,180	1,560	17,500
6	Sm	0,75	0,77	0,60	2,170	0,225	0,485	2,000
7	Eu	0,24	0,17	0,13	0,256	0,048	0,320	0,560
8	Gd	0,30	5,95	4,00	9,200	1,680	2,760	1,620
9	Tb	0,15	0,16	0,20	1,200	0,050	1,020	1,020
10	Dy	0,61	0,56	0,83	0,172	0,218	2,120	1,840
11	Ho	0,03	0,01	0,01	0,029	0,009	—	0,097
12	Er	0,14	0,08	0,21	0,102	0,063	—	0,380
13	Tm	0,10	0,002	0,002	—	—	—	0,031
14	Yb	0,22	0,089	0,079	0,542	0,160	0,500	0,560
15	Lu	0,03	0,002	0,008	0,020	0,006	0,012	0,052
Sumă mass*		26,00	61,00	41,02	89,200	40,020	38,020	88,100
Sumă chimic**		25,87	61,25	40,93	89,000	39,120	37,960	88,320

* Total impurități determinate prin spectrometrul de masă.
** Total impurități determinate chimic.

Tabelul 3

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE PĂMÎNTURI RARE ÎN REZIDUURI REZULTATE DE LA CONCENTRAREA PROBELOR DE PĂMÎNTURI RARE, %

Nr. crt.	Nr. probă / Oxizi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Y	0,275	0,196	0,220	0,270	0,050	—	0,0003	0,0110	0,0013	0,0016
2	La	2,890	2,400	2,950	2,300	0,114	1,100	0,0900	0,0140	0,0071	0,0083
3	Ce	4,200	3,500	4,260	6,100	1,300	1,300	0,1360	0,0225	0,0049	0,0123
4	Pr	0,442	0,294	0,408	0,435	0,117	—	0,0001	0,0023	0,0002	0,0017
5	Nd	2,070	1,540	1,800	1,620	0,455	—	0,0950	0,0188	—	0,0070
6	Sm	0,415	0,174	0,260	0,230	0,162	0,206	0,1060	—	—	0,0016
7	Eu	0,220	0,021	0,290	0,112	0,198	0,001	0,0023	—	—	0,0008
8	Gd	0,425	0,263	0,980	1,175	0,530	0,015	0,0010	0,0126	0,0042	0,0070
9	Tb	0,126	0,052	0,065	0,034	0,046	0,400	—	—	—	0,0005
10	Dy	0,070	0,210	0,240	0,094	0,080	0,023	—	0,0184	—	—
11	Ho	0,023	0,014	0,031	0,014	0,104	0,001	—	0,0023	—	0,0009
12	Er	0,080	0,055	0,070	0,043	0,072	0,004	0,0002	—	—	0,0052
13	Tm	0,008	0,020	0,010	—	0,023	—	0,0002	—	—	—
14	Yb	0,047	0,094	—	—	0,045	0,045	0,0002	—	0,0024	0,0016
15	Lu	0,003	0,004	—	—	—	—	—	—	—	—
Sumă mass		11,294	9,837	11,384	12,463	3,296	3,095	0,4213	0,1020	0,0200	0,0485
Sumă chimic		12,500	8,500	12,100	13,360	3,660	2,470	—	—	—	—

Tabelul 4

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN OXID DE NEODIM PUR, %

Nr. crt.	Nr. probă / Oxizi	1	2	3	4	5	6	7	Nd_2O_3 — Johnson Matthey	
									spectrometrie de masă	spectrografie de emisie*
1	Y	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	—	0,0010	0,0082	0,001
2	La	0,0635	0,0032	0,0484	0,0032	0,1300	0,0010	0,0051	0,0014	< 0,001
3	Ce	0,0098	0,0035	0,0138	0,0009	0,0341	0,0008	0,0005	0,0007	< 0,001
4	Pr	0,0005	0,0007	0,7660	0,0049	0,0006	0,0015	0,0053	0,0179	0,020
5	Sm	0,0324	0,0064	0,0235	0,0107	0,5420	0,1070	0,0032	0,0298	0,010
6	Eu	0,0010	0,0023	0,0034	0,0026	0,0800	—	0,0004	0,0011	—
7	Gd	0,6010	0,0290	0,0570	0,0152	0,1400	0,1080	0,0268	0,0068	—
8	Tb	0,7900	1,7900	0,2580	1,5300	0,0851	0,4870	0,7900	0,7970	—
9	Dy	0,1220	0,1540	0,0400	0,0391	0,2970	0,0158	0,1800	0,0590	—
10	Ho	0,0031	0,0056	0,0069	0,0058	0,0120	0,0175	0,0122	0,0081	—
11	Er	0,0510	0,0057	0,0260	0,0197	0,0350	0,0075	0,0187	0,0182	—
12	Tm	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0001	—	—	0,0008	—
13	Yb	0,0117	0,0071	0,0027	0,0053	0,0048	0,0023	0,0710	0,0043	—
14	Lu	0,0021	0,0011	0,0011	0,0015	0,0009	—	0,0105	0,0021	—

* Rezultate obținute de firma Johnson Matthey

Tabelul 5

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN OXID DE LANTAN, %

Nr. crt.	Oxizi / Nr. probă	1	2	3	4	5	6
1	Y	—	—	—	—	—	—
2	Ce	0,010	0,356	0,466	0,684	0,071	0,0926
3	Pr	—	—	—	0,006	0,026	0,0075
4	Nd	—	—	0,209	0,135	0,578	0,0445
5	Sm	—	—	0,097	0,039	—	—
6	Eu	0,066	0,852	0,202	0,186	—	—
7	Gd	0,010	0,010	0,535	0,315	0,810	0,0760
8	Tb	—	—	—	—	0,009	—
9	Dy	—	—	—	—	0,043	—
10	Ho	—	—	0,045	0,023	—	—
11	Er	—	—	—	—	0,018	—
12	Tm	—	—	—	—	—	—
13	Yb	—	—	0,219	—	—	—
14	Lu	—	—	0,0355	0,023	—	—

Tabelul 3

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE PĂMÎNTURI RARE ÎN REZIDUURI REZULTATE DE LA CONCENTRAREA PROBELOR DE PĂMÎNTURI RARE, %

Nr. crt.	Nr. probă / Oxizi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Y	0,275	0,196	0,220	0,270	0,050	—	0,0003	0,0110	0,0013	0,0016
2	La	2,890	2,400	2,950	2,300	0,114	1,100	0,0900	0,0140	0,0071	0,0083
3	Ce	4,200	3,500	4,260	6,100	1,300	1,300	0,1360	0,0225	0,0049	0,0123
4	Pr	0,442	0,294	0,408	0,435	0,117	—	0,0001	0,0023	0,0002	0,0017
5	Nd	2,070	1,540	1,800	1,620	0,455	—	0,0950	0,0188	—	0,0070
6	Sm	0,415	0,174	0,260	0,230	0,162	0,206	0,1060	—	—	0,0016
7	Eu	0,220	0,021	0,290	0,112	0,198	0,001	0,0023	—	—	0,0008
8	Gd	0,425	0,263	0,980	1,175	0,530	0,015	0,0010	0,0126	0,0042	0,0070
9	Tb	0,126	0,052	0,065	0,034	0,046	0,400	—	—	—	0,0005
10	Dy	0,070	0,210	0,240	0,094	0,080	0,023	—	0,0184	—	—
11	Ho	0,023	0,014	0,031	0,014	0,104	0,001	—	0,0023	—	0,0009
12	Er	0,080	0,055	0,070	0,043	0,072	0,004	0,0002	—	—	0,0052
13	Tm	0,008	0,020	0,010	—	0,023	—	0,0002	—	—	—
14	Yb	0,047	0,094	—	—	0,045	0,045	0,0002	—	0,0024	0,0016
15	Lu	0,003	0,004	—	—	—	—	—	—	—	—
Sumă mass		11,294	9,837	11,384	12,463	3,296	3,095	0,4213	0,1020	0,0200	0,0485
Sumă chimic		12,500	8,500	12,100	13,360	3,660	2,470	—	—	—	—

Tabelul 4

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN OXID DE NEODIM PUR, %

Nr. crt.	Nr. probă / Oxizi	1	2	3	4	5	6	7	Nd_2O_3 — Johnson Matthey	
									spectrometrie de masă	spectrografie de emisie*
1	Y	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	—	0,0010	0,0082	0,001
2	La	0,0635	0,0032	0,0484	0,0032	0,1300	0,0010	0,0051	0,0014	< 0,001
3	Ce	0,0098	0,0035	0,0138	0,0009	0,0341	0,0008	0,0005	0,0007	< 0,001
4	Pr	0,0005	0,0007	0,7660	0,0049	0,0006	0,0015	0,0053	0,0179	0,020
5	Sm	0,0324	0,0064	0,0235	0,0107	0,5420	0,1070	0,0032	0,0298	0,010
6	Eu	0,0010	0,0023	0,0034	0,0026	0,0800	—	0,0004	0,0011	—
7	Gd	0,6010	0,0290	0,0570	0,0152	0,1400	0,1080	0,0268	0,0068	—
8	Tb	0,7900	1,7900	0,2580	1,5300	0,0851	0,4870	0,7900	0,7970	—
9	Dy	0,1220	0,1540	0,0400	0,0391	0,2970	0,0158	0,1800	0,0590	—
10	Ho	0,0031	0,0056	0,0069	0,0058	0,0120	0,0175	0,0122	0,0081	—
11	Er	0,0510	0,0057	0,0260	0,0197	0,0350	0,0075	0,0187	0,0182	—
12	Tm	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0001	—	—	0,0008	—
13	Yb	0,0117	0,0071	0,0027	0,0053	0,0048	0,0023	0,0710	0,0043	—
14	Lu	0,0021	0,0011	0,0011	0,0015	0,0009	—	0,0105	0,0021	—

* Rezultate obținute de firma Johnson Matthey

Tabelul 5

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN OXID DE LANTAN, %

Nr. crt.	Oxizi / Nr. probă	1	2	3	4	5	6
1	Y	—	—	—	—	—	—
2	Ce	0,010	0,356	0,466	0,684	0,071	0,0926
3	Pr	—	—	—	0,006	0,026	0,0075
4	Nd	—	—	0,209	0,135	0,578	0,0445
5	Sm	—	—	0,097	0,039	—	—
6	Eu	0,066	0,852	0,202	0,186	—	—
7	Gd	0,010	0,010	0,535	0,315	0,810	0,0760
8	Tb	—	—	—	—	0,009	—
9	Dy	—	—	—	—	0,043	—
10	Ho	—	—	0,045	0,023	—	—
11	Er	—	—	—	—	0,018	—
12	Tm	—	—	—	—	—	—
13	Yb	—	—	0,219	—	—	—
14	Lu	—	—	0,0355	0,023	—	—

Tabelul 6

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR DE OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE ÎN OXID DE CERIU, %

Nr. crt.	Oxizi / probă	1	2	3	4	5	6
1	Y	—	—	—	—	—	—
2	La	0,1280	0,0056	0,3090	0,7450	0,0467	0,1540
3	Pr	0,0835	0,0011	0,0647	0,0815	0,0114	0,1460
4	Nd	2,2400	0,0240	0,4400	0,1020	0,0618	0,1000
5	Sm	0,3240	0,0007	—	0,0206	—	0,4310
6	Eu	0,0132	0,0005	—	—	0,0011	0,0970
7	Gd	0,2080	0,0425	0,1160	0,5500	0,1140	0,3200
8	Tb	0,0650	0,0247	0,0110	0,0154	0,0224	0,2380
9	Dy	0,1400	0,0001	0,0190	0,0530	—	0,1000
10	Ho	—	—	—	—	—	0,0490
11	Er	0,0504	—	0,0109	0,0237	0,0035	0,5200
12	Tm	—	—	—	—	—	—
13	Yb	0,1180	0,0500	0,0980	0,2360	0,4000	0,5000
14	Lu	—	0,0036	0,0040	0,0023	0,0100	0,0270

Concluzii

Analiza prin spectrometrie de masă cu sursă cu scîntei permite determinarea pămînturilor rare în diverse matrici și la diferite nivele de concentrație (procente pînă la 1 p.p.m.) Spre deosebire de alte metode chimice sau instrumentale, spectrometria de masă prezintă avantajul unei metode rapide, complete, nu presupune prelucrarea probelor și este aplicabilă la diverse matrici.

Folosirea ca mediu de tamponare a pulberii de cupru electrolitic, propusă de autori, prezintă următoarele avantaje, față de pulberea de cărbune spectrală:

— placa spectrală este mult mai clară decît în cazul cărbunelui spectral care prezintă dezavantajul formării de agregate C_2, C_3, C_4, C_5... C_{10} — deoarece cuprul are numai doi izotopi Cu^{63} și Cu^{65}.

— pastila obținută are o consistență, care permite condiții de expunere mai intense, obținîndu-se sensibilități ridicate de detectarea urmelor de pămînturi rare;

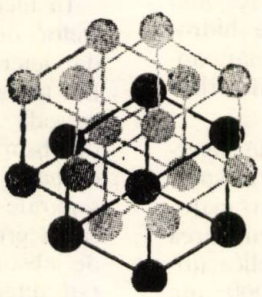
— condițiile de manipulare a pastilelor sînt mai bune, din cauza unei friabilități reduse;

— folosirea pulberii de cupru electrolitic față de cărbunele spectral este mai accesibilă.

În ceea ce privește reproductibilitatea metodei aceasta este cu atît mai bună cu cît aparatul permite un control mai riguros al parametrilor de operare și măsurare a plăcilor și este mai corect făcută.

Bibliografie

1. Terțian R., Chim. analyt. **51**, nr. 11, 1969, p. 525.
2. Maneval, D. R., Lovell H. L. Anal. Chem. 1960, **32**, 1289.
3. Kashuba A. T. și Hines C. R. Anal. Chem. **43**, nr. 13 1971, p. 1758.
4. Griffith D. A., Conzemius R. J., Talanta, 18 nr. 7 1971, p. 665.
5. Carter, J. A., Cameron A. E., și Dean J. A., Analyt. Lett. **4**, nr. 6, 1971. p. 337.
6. Conzemius R. J., și Svec H. J. Talanta, **20**, nr. 6, 1973, p. 575.
7. Daniel O. W., Appl. Spectroscopy **25**, nr. 3, 1971, p. 325.
8. Conzemius R. J. și Svec H. J. Talanta **16**, 1969, p. 365.
9. Bulăceanu R. și Dumitrescu P., I sesiune de comunicări tehnico-științifice a I.M.N.R. 13—15 sept. 1972.
10. * * * Trace Element Analysis by Mattauch-Herzog, Type Double — Focusing Mass Spectrometer



NICOLAE MOŞESCU

Determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri cu ajutorul spectrelor de absorbţie în UV

D.C. 547.91 : 543.422.6

A direct method for the determination of aromatic hydrocarbons (monocyclic, bicyclic, tricyclic and tetracyclic) from heavy oils has been worked out by using the peculiarities of the UV absorption spectra (200—345 nm). The absorption coefficients have been established by means of the fractions of monocyclic, bicyclic, tricyclic and tetracyclic aromatic hydrocarbons chromatographically separated from oils of different origins (naphtenic, paraffinic, asphaltous). One establishes that these coefficients depend not only on boiling point but also the origin and quality of analized oils. The errors of the method range within the normal limits of a spectrophotometric method. The method can be used as a rapid control method as well as for investigating the structure of aromatic hydrocarbons in heavy oils.

Conţinutul în hidrocarburi aromatice este o caracteristică foarte mult studiată în legătură cu stabilitatea uleiurilor minerale.

Metodele cel mai des întrebuinţate pentru determinarea conţinutului global sau pentru repartiţia pe cicluri a hidrocarburilor aromatice sînt metodele cromatografice şi cele spectrale de absorbţie în UV [1—25].

Metodele de determinare a hidrocarburilor aromatice din uleiuri cu ajutorul spectrelor de absorbţie în UV se pot clasifica în următoarele categorii:

— metode de determinare a grupelor structurale $\%C_A$ (asemănătoare metodei prin IR) prin care se determină conţinutul de carbon aromatic;

— metode la a căror elaborare se utilizează spectrele de absorbţie ale hidrocarburilor aromatice pure;

— metode la a căror elaborare se utilizează spectrele de absorbţie ale hidrocarburilor aromatice separate cromatografic din uleiuri.

În tabelul 1 se prezintă evoluţia metodelor de determinare a hidrocarburilor aromatice din uleiuri (produse petroliere) cu ajutorul spectrelor de absorbţie în UV.

Dintre metodele prezentate, cele la a căror elaborare se utilizează spectrele de absorbţie ale hidrocarburilor aromatice separate cromatografic din uleiuri (produse petroliere) prezintă avantaje, deoarece rezultatele analizei după o astfel de metodă corespund unei separări cantitative a unui amestec de hidrocarburi aromatice condensate şi mixte (naftenoaromatice) aşa cum se întîmplă în cazul uleiurilor sau al produselor petroliere.

Balint [17] a elaborat prima metodă de determinare a hidrocarburilor aromatice cu ajutorul spectrelor de absorbţie a fracţiunilor separate cromatografic din uleiuri. Metoda care permite determinarea hidrocarburilor aromatice mono-, bi- şi triciclice utilizează următoarele benzi analitice. $\lambda = 200$ nm pentru monociclice, 230 nm pentru biciclice şi 260 nm pentru triciclice.

Utilizarea benzii de la 200 nm pentru aromaticele monociclice nu este cea mai indicată din mai multe motive:

a) nu respectă legea lui Beer pentru domeniul concentraţilor din uleiuri. La aceasta poate contribui şi absorbţia solventului, prin banda din jurul lui 200 nm datorită legăturii τ din moleculele acestor solvenţi ca *n*-heptan, *n*-hexan, izooctan etc.;

b) datorită absorbţiei puternice la $\lambda_1 = 220$ nm pentru aromaticele biciclice, respectiv $\lambda_2 = 215$ nm pentru triciclice, banda de la 200 nm la diluţia la care se înregistrează uleiul este acoperită de aceasta;

c) la diluarea uleiului pentru obţinerea celorlalte benzi, banda de la 200 nm suferă o deplasare batocromă foarte mare ajungînd în domeniul triciclicelor şi chiar al biciclicelor;

d) coeficienţii de absorbţie specifici pentru biciclice respectiv triciclice fiind mari se pot introduce unele erori din start la determinarea hidrocarburilor aromatice monociclice.

În plus banda de la 260 nm arată că fracţiunea de hidrocarburi aromatice triciclice nu este pură deoarece chiar şi pentru uleiurile grele nu s-au găsit deplasări batocrome mai mari de 5 nm pentru hidrocarburile aromatice triciclice separate cromatografic din uleiuri.

În lucrarea de faţă, utilizînd particularităţile spectrelor de absorbţie în UV, s-a elaborat o metodă de determinare a hidrocarburilor aromatice monobi-, tri- şi tetraciclice din uleiurile minerale. În esenţă metoda se bazează pe determinarea coeficienţilor de absorbţie specifici fracţiunilor respective de hidrocarburi aromatice mono-, bi,- tri-, şi tetraciclice separate cromatografic din uleiurile minerale. Separarea cromatografică s-a realizat prin cromatografia de absorbţie prin eluţie utilizînd eluenţi cu polarităţi diferite, iar Al_2O_3 ca adsorbent [26,27].

Spre deosebire de B a l i n t aici s-au utilizat alte benzi analitice pentru determinare şi anume: $\lambda = 280$ nm pentru monociclice, $\lambda_1 = 225$ nm şi $\lambda_2 = 280$ nm pentru biciclice, $\lambda = 255$ nm pentru triciclice şi $\lambda_1 - \lambda_2 = 265$—275 nm pentru tetraciclice.

Principiul metodei

Metodele de determinare a hidrocarburilor aromatice cu ajutorul spectrelor de absorbţie în UV se bazează pe particularităţile acestora în ceea ce priveşte benzile de absorbţie, coeficienţii de absorbţie specifici etc.

Selecţionarea benzilor analitice prezentate s-a făcut din următorul raţionament:

Hidrocarburile aromatice monociclice pure prezintă două benzi de absorbţie puternice una la $\lambda_1 = 195$—215 nm (banda E) şi alta la $\lambda_2 = 250$—260 nm (banda B). În cazul fracţiunii de hidrocarburi aromatice monociclice separate cromatografic din uleiuri este de semnalat deplasarea spre lungimi de undă mari pînă la 280 nm a benzii de la 250—260 nm, deplasare datorată substituţiei la nucleul benzenic atît a lanţurilor parafinice, cît şi a ciclurilor naftenice.

În figura 1 se prezintă spectrele de absorbţie în UV a hidrocarburilor aromatice monociclice, a benzenului (curba *a*) şi a fracţiunii separate cromatografic (curba *b*). Concentraţiile de înregistrare pentru ambele hidrocarburi sînt de 0,2 g/l în *n*-heptan spectral.

Hidrocarburile aromatice biciclice pure se caracterizează prin prezenţa a două benzi de absorbţie puternice la $\lambda_1 = 220$ nm şi $\lambda_2 = 275$ nm. În cazul fracţiunii de hidrocarburi aromatice biciclice, separate cromatografic din uleiuri, este de semnalat deplasarea spre lungimi de undă mari atît a lui λ_1 cît şi λ_2 ajungînd la 225 respectiv 280 nm.

În figura 2 se prezintă spectrele de absorbţie în UV a unor hidrocarburi aromatice biciclice; curba *a* pentru naftalen iar curba *b* pentru fracţiuni separate cromatografic din ulei. Concentraţiile de înregistrare sînt de 0,002 g/l în *n*-heptan spectral. Hidrocarburile aromatice triciclice pure se caracterizează prin două benzi de absorbţie: una la $\lambda_1 = 250$ nm puternică, alta în domeniul lungimilor de undă mari $\lambda_2 > 300$ nm, mai slabă. Şi pentru aceste hidrocarburi, în cazul fracţiunii separate cromatografic, se observă o deplasare spre lungimi de undă mari pînă la 255 nm. În figura 3 se prezintă spectrele de absorbţie în UV a unor hidrocarburi aromatice triciclice; curba *a* pentru fenantren iar curba *b* pentru fracţiunea separată cromatografic din ulei, concentraţiile de înregistrare fiind de 0,002 g/l în *n*-heptan spectral. Hidrocarburile aromatice tetraciclice pure se caracterizează prin prezenţa unei benzi dublet la $\lambda_1 - \lambda_2 = 255$—265 nm şi $\lambda_1 - \lambda_2 = 265$—275 nm pentru fracţiunile separate cromatografic din uleiuri. În figura 4 se prezintă spectrele de absorbţie în UV a unor hidrocarburi aromatice tetraciclice; curba *a* pentru crisen şi curba *b* pentru fracţiunea separată cromatografic. Concentraţiile de înregistrare pentru ambele hidrocarburi sînt de 0,002 g/l în *n*-heptan spectral.

Descrierea metodei

Determinarea concentraţiei hidrocarburilor aromatice, mono- bi,- tri,- şi tetraciclice din uleiurile minerale cu ajutorul spectrelor de absorbţie în UV se face după mărimea coeficientului de absorbţie specific produsului:

$$K = \frac{A\lambda_i}{C_0 d} \qquad (1)$$

unde $A\lambda_i$ este absorbanta la lungimea de undă specifică hidrocarburii aromatice mono,- bi,- tri-, şi tetraciclice, C_0 este concentraţia probei de analizat în g/l, iar d grosimea cuvei în cm. Determinarea coeficienţilor K la lungimea de undă a hidrocarburii

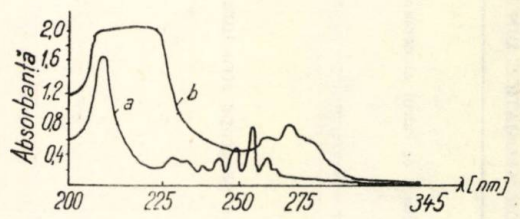


Fig. 1. *Spectrele de absorbţie în UV a hidrocarburilor aromatice monociclice*:

a — benzen, concentraţia 0,2 g/l în *n*-heptan; *b* — fracţiune de hidrocarburi aromatice monociclice separate cromatografic din ulei, concentraţie 0,2 g/l în *n*-heptan.

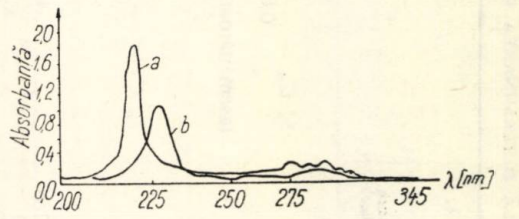


Fig. 2. *Spectrele de absorbţie în UV a hidrocarburilor aromatice biciclice*:

a — naftalen, concentraţie 0,002 g/l în *n*-heptan; *b* — fracţiune de hidrocarburi aromatice biciclice separate cromatografic din ulei, concentraţia 0,002 g/l în *n*-heptan.

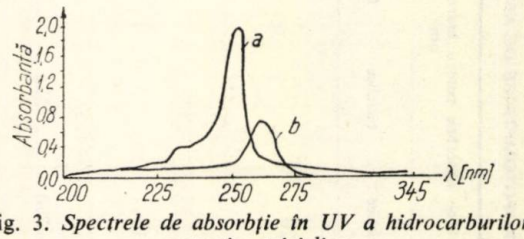


Fig. 3. *Spectrele de absorbţie în UV a hidrocarburilor aromatice triciclice*:

a — fenantren, concentraţia 0,002 g/l în *n*-heptan; *b* — fracţiune de hidrocarburi aromatice triciclice separate cromatografic din ulei, concentraţie 0,002 g/l în *n*-heptan.

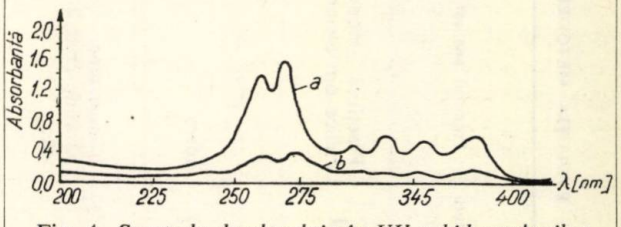


Fig. 4. *Spectrele de absorbţie în UV a hidrocarburilor aromatice tetraciclice*:

a — crisen concentraţia 0,002 g/l în *n*-heptan; *b* — fracţiune de hidrocarburi aromatice tetraciclice separate cromatografic din ulei, concentraţie 0,002 g/l în *n*-heptan.

Tabelul 1

EVOLUȚIA METODELOR SPECTROFOTOMETRICE DE ABSORBȚIE ÎN UV LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN ULEIURILE MINERALE

Nr. crt.	Literatură	Produsul analizat	Benzi de absorbție pentru hidrocarburile aromatice λ, nm				Ecuații de calcul al concentrațiilor
			monociclice	biciclice	triciclice	tetraciclice (policiclice)	
1	[9]	Fracțiuni monociclice din uleiuri	270	—	—	—	$\% C_A = \frac{1}{0{,}031} \varepsilon^{max}_{270\ nm}$ (asemănătoare metodei clasice pe grupe structurale prin IR)
2	[10]	Idem	215	—	—	—	$\% C_A = \frac{1}{0{,}031} \varepsilon^{max}_{215\ nm}$
3	[11–12]	Uleiuri albe, parafine cristalizate	270–280	225	255 321 337 354 374	258–265 321 337 354 374	$\% C_{bi} = \frac{A_{225\ nm}}{K_{225\ nm}}$ $\% C_{mono} = \frac{A_{280\ nm}}{K_{280\ nm}}$ Hidrocarburile policiclice se calculează grafic fie după banda de la λ = 258–265 nm sau una din celelalte (321, 337, 354, 374 nm)
4	[13]	Fracțiunile 180–280°C	195	280 324	—	—	$\% C_{mono} = \frac{M_{mono}}{\varepsilon_{195}} \left[\frac{A_{195\cdot100}}{cd} - \frac{9000 \% C_{bi}}{M_{bi}} \right]$ ⩽ 270°C $\% C_{mono} = \frac{M_{mono}}{\varepsilon_{195}} \left[\frac{A_{195\cdot100}}{cd} - \frac{5300 \% C_{bi}}{M_{bi}} \right]$ > 245°C, < 280°C $\% C_{bi} = \frac{100}{c} \left[\frac{A_{324\ nm}}{8{,}85} \cdot \left(1 - \frac{23{,}8}{36{,}2}\right) + \frac{A_{280\ nm}}{36{,}2} \right]$ (metodă elaborată cu ajutorul spectrelor electronice ale hidrocarburilor aromatice pure).
5	[14]	Fracțiuni pînă la 300°C	268,5	290	—	—	$\% C_{mono} = \left[\frac{A_{268{,}5\ nm}}{1{,}35} - \frac{A_{290\ nm}}{0{,}90} \right] \frac{100}{c}$ $\% C_{bi} = \frac{A_{290\ nm}}{c} \cdot 100$ (metodă elaborată cu ajutorul spectrelor electronice ale hidrocarburilor aromatice pure)

6	[15]	Uleiuri minerale uşoare	—	225 230	255 375	—	monociclice ca diferenţă din aromaticele totale % biciclice $= 0{,}153 \left(\frac{\varepsilon_{225} + \varepsilon_{230}}{2} \right) - 0{,}048\ \varepsilon_{255} + 0{,}347\ \varepsilon_{375}$ % fenantren $= -\ 0{,}009 \left(\frac{\varepsilon_{225} + \varepsilon_{230}}{2} \right) + 0{,}332.\ \varepsilon_{255} - 5{,}64\ \varepsilon_{375}$ % antracen $= 2{,}77\ \varepsilon_{375}$
			metodă elaborată cu ajutorul spectrelor electronice ale hidrocarburilor aromatice pure				
7	[16]	Uleiuri electroizolante	255	312	375	—	% $C_{\text{mono,bi,tri}} = \frac{A_{cm-dm}}{\varepsilon_i\, d}$ i = mono, bi, tri
			metodă elaborată cu ajutorul spectrelor electronice ale hidrocarburilor aromatice pure.				
8	[17]	Uleiuri minerale uşoare	200	230	260	—	100 $\varepsilon_{200,230,260} = K_m C_m + K_{bi} C_{bi} + K_{tri} C_{tri}$ (3 relaţii la $\lambda_1 = 200$, $\lambda_2 = 230$ şi $\lambda_3 = 260$ nm
			metodă elaborată cu ajutorul spectrelor electronice ale hidrocarburilor aromatice separate cromatografic din uleiuri				
9	[18–19]	Motorine	270–280	225 270–280	255	—	% $C_{\text{mono}} = \frac{A_{270-280\text{nm}} - K_{bi_{270-280\text{nm}}} \cdot C_{bi}}{K_{\text{mono}\ 270-280\ \text{nm}}} \times \frac{100}{C}$
	[20–21]	Uleiuri de transformator					% $C_{bi} = \frac{A_{225\ \text{nm}}}{K_{bi\ 225\ \text{nm}}} \times \frac{100}{c}$; % $C_{tri} = \frac{A_{255\ \text{nm}}}{K_{tri\ (255\ \text{nm})}} \times \frac{100}{C}$
	[22–23]	Uleiuri medii				268	(aromaticele tetraciclice ca diferenţă din aromatice totale)
10	[24]	Uleiuri medii şi grele	270–280	230 270–280	255	268; 360	idem nr. crt. 9 pentru aromatice mono,bi,tri, iar pentru tetraciclice
	[25]						% $C_{\text{tetra}} = \frac{A_{268\ \text{nm}}}{K_{\text{tetra}\ (268\ \text{nm})}} \times \frac{100}{c}$; % $C_{\text{tetra}} = \frac{A_{360\ \text{nm}}}{K_{360\ \text{nm}}} \cdot \frac{100}{c}$

aromatice se face măsurînd pe A_{λ_i} pentru soluţii de concentraţii cunoscute şi utilizînd ecuaţia (1). Cunoscînd pe K şi măsurînd pe A se obţine pentru concentraţie:

$$C = \frac{A_{\lambda_i}}{Kd} \qquad (2)$$

Pentru determinarea coeficienţilor de absorbţie specifici celor patru tipuri de hidrocarburi aromatice s-au utilizat fracţiunile pure de hidrocarburi aromatice mono-, bi-, tri-, tetraciclice separate cromatografic din trei uleiuri minerale grele. Valorile coeficienţilor sînt trecute în tabelul 2.

Ţinînd seama de cele arătate, ecuaţiile pentru determinarea directă a concentraţiilor hidrocarburilor aromatice mono-, bi-, tri- şi tetraciclice din uleiuri sînt:

$$C_{\%\text{biciclice}} = \frac{A_{225\text{ nm}}}{K_{\text{biciclice la }225\text{ nm}}} \cdot \frac{100}{C_0} \qquad (3)$$

$$C_{\%\text{triciclice}} = \frac{A_{255\text{ nm}}}{K_{\text{triciclice la }255\text{ nm}}} \cdot \frac{100}{C_0} \qquad (4)$$

$$C_{\%\text{tetraciclice}} = \frac{A_{265-275\text{ nm}}}{K_{\text{tetraciclice la }265-275\text{ nm}}} \cdot \frac{100}{C_0} \qquad (5)$$

Pentru hidrocarburile aromatice monociclice trebuie să se ţină seama că la $\lambda = 280$ nm absorb şi aromaticele biciclice. În acest fel ecuaţia de determinare va fi:

$$C_{\%\text{monociclice}} = \frac{A_{280\text{ nm}} - K_{\text{biciclice la }280\text{ nm}} \cdot C_{\text{biciclice}}}{K_{\text{monociclice la }280\text{ nm}}} \cdot \frac{100}{C_0} \qquad (6)$$

unde C_0 este concentraţia de înregistrare a uleiului de analizat. Ecuaţiile (3—6) sînt valabile pentru $d = 1$ cm. Pentru alte grosimi de strat se va ţine seama de acest lucru.

Aparatura, reactivii şi condiţiile de lucru

— Spectrofotometru de absorbţie în UV-SP-800 D Unicam
— Cuve de cuarţ cu grosimea $d = 1$ cm
— Solvent de compensaţie: n — heptan spectral
— Concentraţii de înregistrare: 0,2—0,002 g/l în n-heptan spectral
— Domeniul de înregistrare: 200—345 nm
— Pentru măsurarea absorbanţelor se utilizează tehnica liniei de bază.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute prin spectrofotometria în UV, pot fi apreciate, în primul rînd, comparînd datele analitice cu cele obţinute pe cale cromatografică, deoarece stabilirea coeficienţilor de absorbţie specifici depinde de „puritatea" fracţiunilor de hidrocarburi aromatice mono-, bi-, tri-, şi tetraciclice separate

Tabelul 2

COEFICIENŢI DE ABSORBŢIE AI HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN ULEIURI GRELE PROVENITE DIN ŢIŢEIURI DIFERITE

Uleiul	Natura ţiteiului	Hidrocarburi aromatice	Coeficient de absorbţie, l/g cm				
			λ = 225 nm	λ = 255 nm	λ=265—275 nm	λ = 280 nm	λ = 360 nm
1	naftenic	monociclice				0,85	
		biciclice	150			8,5	
		triciclice		59			
		tetraciclice			50		3,5
2	parafinos	monociclice				1,13	
		biciclice	175			10,5	
		triciclice		75			
		tetraciclice			67		5,7
3	asfaltos	monociclice				1,03	
		biciclice	168			9,6	
		triciclice		93			
		tetraciclice			56,5		5,3

Tabelul 3

REZULTATELE ANALITICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN ULEIURI GRELE PRIN METODA SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ÎN UV ȘI METODA CROMATOGRAFICĂ (COMBINATĂ CU SPECTRELE UV)

Hidrocarburi aromatice	Conținut de aromatice, % g															
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	UV	C	UV	C	UV	C	UV	C	UV	C	UV	C	UV	C	UV	C
monociclice	14,4	14,6	13,7	13,7	12,6	12,8	10,8	11,0	12,1	12,0	9,4	9,7	13,1	13,3	10,1	10,4
biciclice	7,8	8,1	8,5	8,7	6,8	7,0	6,4	6,3	6,3	6,7	5,3	4,8	7,4	7,1	5,9	5,8
triciclice	3,1	2,9	3,9	4,1	4,1	3,8	2,1	1,9	3,2	3,0	3,7	3,2	4,5	4,1	3,0	2,7
tetraciclice	2,6	2,4	2,7	2,4	3,2	2,9	1,9	1,8	2,8	2,5	2,8	2,7	3,5	3,5	1,7	1,4
Total	27,9	28,0	28,8	28,9	26,7	26,5	21,2	21,0	24,4	24,2	21,2	20,4	28,5	28,0	20,7	20,3

Tabelul 4

REPRODUCTIBILITATEA REZULTATELOR LA DETERMINAREA DIRECTĂ A HIDROCARBURILOR AROMATICE MONOCICLICE, BICICLICE, TRICICLICE, TETRACICLICE DIN ULEIURILE GRELE CU AJUTORUL SPECTRELOR ELECTRONICE ÎN UV

Uleiul	Conținut de aromatice, % g (total).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ug-1	27,9	28,1	27,5	28,2	28,0	27,8	27,6	27,5	27,8	27,8
Ug-2	26,5	26,1	26,8	26,1	26,7	26,5	26,4	26,5	26,3	26,3
Ug-3	21,0	21,2	20,7	21,4	20,8	20,7	20,7	21,2	21,2	20,9
Ug-4	24,0	23,7	24,2	23,8	23,7	23,7	23,8	23,9	24,1	24,1
Ug-5	20,7	21,0	20,9	20,7	21,1	20,4	20,5	20,7	20,6	20,8

cromatografic. În tabelul 3 se prezintă rezultatele obținute la determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri cu ajutorul spectrelor de absorbție în UV comparativ cu determinarea cromatografică cuplată cu spectrele de absorbție în UV pentru decelarea și calcularea fracțiunilor de trecere contaminate ca saturate + aromatice monociclice, aromatice mono-+ biciclice, bi-+triciclice, tri-+tetraciclice, tetraciclice+ compuși cu heteroatomi.

În ceea ce privește reproductibilitatea determinărilor prin metoda propusă, din tabelul 4 se observă că ea este bună, încadrîndu-se în limitele admise pentru metodele spectrofotometrice. Bineînțeles că toate metodele elaborate trebuie caracterizate din punct de vedere al analizei statistice pentru a exista criterii sigure și riguroase de selecționare a metodei. De aceea s-a aplicat analiza statistică calculîndu-se abaterea standard, coeficientul de variație și abaterea medie. Din rezultatele prezentate în tabelul 5 reiese că metoda se încadrează bine în limitele admise pentru metodele spectrale.

Într-un articol scris de B a l i n t [17] se arată că valoarea coeficienților de absorbție specifici pentru aromatice (mono-, bi-, triciclice) este în funcție numai de punctul de fierbere, fiind independentă de originea și de calitatea uleiurilor analizate. Stabilirea coeficienților de absorbție specifici prezentați în acest articol pentru hidrocarburile aromatice mono-, bi-, tri- și tetraciclice separate cromatografic din uleiurile grele de diferite proveniențe, ca: naftenic, parafinic, asfaltos, a infirmat cele precizate de Balint. Din tabelul 2, unde se prezintă valorile coeficienților de absorbție în funcție de natura țițeiului, rezultă că aceștia depind și de originea și calitatea uleiului. De aici rezultă că în determinarea directă a hidrocarburilor aromatice mono-, bi-, tri- și tetraciclice din uleiurile minerale acest aspect are o importanță deosebită, deoarece utilizarea în ecuațiile (3—6) a coeficienților care nu țin seama de acest lucru ar duce la rezultate complet eronate.

Concluzii

Folosind particularitățile spectrelor de absorbție în UV (200—345 nm) a fracțiunilor pure de aromatice mono-, bi-, tri- și tetraciclice, separate cromatografic din uleiuri, a fost elaborată o metodă directă de determinare a hidrocarburilor aromatice (mono-, bi-, tri- și tetraciclice) din uleiurile minerale grele. Me-

Tabelul 5

ANALIZA STATISTICĂ, LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE MONOCICLICE, BICICLICE, TRICICLICE ŞI TETRACICLICE CU AJUTORUL SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ÎN UV

Nr. determinării n	Y_i (concentraţia hidrocarburii aromatice total, g %)	$Y_i - m$	$(Y_i - m)^2$	Rezultate
1	27,9	+0,08	0,0064	$m = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{10} Y_i \quad m = 27{,}82$
2	28,1	+0,28	0,0784	
3	27,5	−0,32	0,1024	$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{10}(Y_i - m)^2}$
4	27,8	−0,02	0,0004	
5	28,2	+0,38	0,1440	
6	28,0	+0,18	0,0324	$\sigma = \sqrt{\frac{0{,}5156}{9}} = \sqrt{0{,}05729}$
7	27,8	−0,02	0,0004	
8	27,6	−0,22	0,0484	$\sigma = 0{,}24$ abaterea standard
9	27,5	−0,32	0,1024	$\sigma\% = \frac{100\,S}{m}$
10	27,8	−0,02	0,0004	
	$\Sigma = 278{,}2$		$\Sigma = 0{,}5156$	$\sigma\% = \frac{0{,}24 \cdot 100}{27{,}82} = 0{,}87$
				$\sigma\% = 0{,}87$ coeficientul de variaţie
				$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}} \qquad S_m = \frac{0{,}24}{3{,}16}$
				$S_m = 0{,}08$ = abaterea medie.

toda elaborată faţă de cele cunoscute în literatură prezintă următoarele avantaje:

— determinarea directă şi a hidrocarburilor aromatice tetraciclice faţă de mono-, bi- şi triciclice;

— utilizarea altor benzi analitice decît cele folosite în metoda lui Balint;

— stabilirea dependenţei coeficienţilor de absorbţie specifici nu numai de punctul de fierbere ci şi de originea şi calitatea uleiului analizat;

— nu necesită decît o simplă diluţie a uleiului urmată de măsurarea absorbanţelor $A_{\lambda i}$ specifice hidrocarburilor aromatice mono-, bi-, tri- şi tetraciclice şi determinarea concentraţiilor cu ajutorul ecuaţiilor (3—6);

— este o metodă directă, mai sigură decît cea cromagrafică, în plus oferă posibilitatea comparării direct pe spectrofotometru a două uleiuri ceea ce face imposibilă eroarea de a afirma că un ulei conţine mai multe hidrocarburi aromatice decît altul chiar la diferenţe foarte mici de concentraţie;

— este rapidă, cu o durată de circa 30 min, încadrîndu-se în categoria metodelor spectrale rapide, iar analiza statistică prin abaterea standard ($\tau = 0{,}24$) coeficientul de variaţie ($\tau\% = 0{,}87$) şi abaterea medie ($S_m = 0{,}08$) arată că metoda se încadrează bine în limitele admise de metodele spectrale.

Metoda poate fi aplicată atît ca analiză rapidă de control, cît şi ca metodă de cercetare a structurii hidrocarburilor aromatice din uleiuri.

Bibliografie

1. Siriuk, A. G. şi Zimina, K. T., Neftehimia, **4**, nr. 3, 1964, p. 501.
2. Joergen, Lam şi Arne Berg, J. Chromatog, **20**, nr. 1, 1965, p. 168.
3. Snyder, L. R. şi Roth, W., Anal. Chem, **36**, nr. 1, 1964, p. 128.
4. Snyder, L. R., Anal. Chem., **37**, nr. 6, 1965, p. 713.
5. Pop, A., Teodorescu, V. şi Baciu, C. Petrol şi gaze (supliment), **19**, 1967, p. 163.
6. Teodorescu, V. Moşescu, N. şi Georgescu, S., Petrol şi gaze, **20**, nr. 11, 1969, p. 818.
7. Berthold, P. H., Chem. Tech, **20**, 1968, p. 103.
8. Haines, G. şi Snyder, L. R., Panel Discussion, **20** Preprint of the Proceedings of the 8 — th World Petroleum Congress, Mexico City, 1968.
9. Fischer, K., Brandes, G. şi Gohdes, W., Pharm. Ind., **19**, 1957, p. 293.
10. Kinder, I. F., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1379.
11. Munteanu, I. şi Moşescu, N., A II-a Conferinţă Republicană de Chimie Analitică, volum cu rezumate, Constanţa 24—28. IX. 1969, p. 115.
12. Muntean, I. şi Moşescu, N., Chimia Analitică, **1**, nr. 4, 1971, p. 237.
13. Balint, T., Acta Chim. Hung., **15**, 1958, p. 139.
14. Przybylski, Z. şi Wissesch, Z., Friedrich Schiller — Univ. Jena — Math. — Naturwiss. Reihe **14**, nr. 2, 1965, p. 237.
15. Siriuk, A. G. şi Zimina, K. I., Himia i tehnologia topliv i masel, **5**, 1962, p. 23.
16. Bumbea, I., Teză de doctorat, I.P.G.G. Bucureşti, 1972.
17. Balint, T. Acta Chim. Hung., **46**, 1966, p. 261.
18. Moşescu, N., Kalmuţchi, G. şi Stejaru, D., Prima sesiune de comunicări: metode moderne de analiză folosite în prelucrarea ţiţeiului şi petrochimie, Ploieşti, 1973.
19. Moşescu, N., Kalmuţchi, G. şi Stejaru, D., Revista de Chimie, **26**, nr. 2, 1975, p. 164.
20. Muntean, I., Moşescu, N., Popescu, R. şi Stejaru, D., Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială, Bucureşti, **1**, 1970, p. 61.
21. Muntean, I., Moşescu, N., Popescu, R., şi Stejaru, D., Chimia Analitică, **1**, nr. 3, 1971, p. 172.
22. Moşescu, N., A 4-a Conferinţă Republicană de Chimie Fizică Generală şi Aplicată, volum cu rezumate VII-11, Bucureşti, 1974, p. 225.
23. Moşescu, N., Rev. Chim., **26**, nr. 4, 1975, p. 342.
24. Moşescu, N., Kalmuţchi, G. şi Panovici, I., Al XVIII-lea Colocviu Internaţional de Spectroscopie, Grenoble, 15—19. IX 1975.
25. Moşescu, N., Teză de doctorat. Fac. de Fizică, Univ. Bucureşti, 1975.
26. Stejaru, D., Popescu, R. şi Moşescu, N., Rev. Chim., **20**, nr. 12, 1969, p. 765.
27. Moşescu, N., Kalmuţchi, G., Popescu, R. şi Stejaru, D., Al II-lea Simpozion Internaţional Petromass' 75, Chlum u Tréboné, R. S. Cehoslovacă, 27. IV. — 3. V. 1975.

▲ ▲ ▲

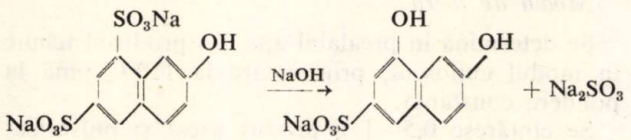
GHEORGHE CIUHANDU
ANICA SOCOL

Determinarea acidului 2,8-dihidroxinaftalin-6-sulfonic în produsul tehnic

D.C. 547.541.523:543.062

A method for determining the 2,8-dihydroxynaphtalene-6-sulphonic acid in the dried technical product has been worked out. The determination is based on the separation of the alkaline salt from the G and R acids by extraction with alcohol of 95%, alcohol evaporation and the iodometric titration of the acid in the presence of acetate and carbon tetrachloride. The 2:1 equivalence between iodine and the acid has been established with solutions obtained with pure salt. The description of the purification method is given.

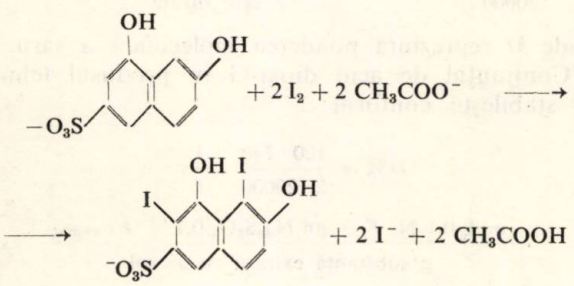
Acidul 2,8-dihidroxinaftalin-6-sulfonic, cunoscut sub numele de acid „dioxi-G", este un intermediar important în industria coloranților și se obține din acidul 2-naftol-6,8-disulfonic (acid G) și alcalii, la circa 200°C:



În practică, sarea G de la care se pleacă mai conține ceva sare R, din care o parte se regăsește, după împrejurări, în produsul tehnic, alături de săruri minerale și alte impurități.

Metodele de dozare preconizate se bazează pe cuplarea sării dioxi-G cu săruri de diazoniu, în soluții titrate, mai ales de benzen sau xilen-diazoniu [1], cînd reactanții slab electrofili atacă cu prioritate acidul dioxi-G. Rezultatele obținute sînt însă nesigure, din mai multe motive. În primul rînd, titrul soluțiilor diazo se modifică în timp iar titrarea trebuie efectuată la temperatură joasă, în apropiere de 0°C. Pe de altă parte, colorantul azoic format împiedică sesizarea directă a punctului de echivalență, care se recunoaște prin prelevarea de probe din soluție și identificarea diazoderivatului în exces.

După cum se arată în cele ce urmează, aceste inconveniente se elimină prin înlocuirea soluțiilor de diazoderivați cu soluții titrate de iod, stabile. În prezența anionului de acetat, iodul substituie la temperatura normală pozițiile 1 și 7, formînd diiod—derivatul corespunzător:



Datorită unei reacții secundare de oxidoreducere, soluția se colorează în roșu-brun după adăugarea iodului. De aceea, pentru sesizarea echivalenței i se adaugă mediului de titrare 5 ml CCl_4. Excesul de iod se titrează apoi cu tiosulfat sub agitare frecventă, pînă aproape de decolorarea fazei organice.

Mersul substituției cu iod a fost urmărit pe serii de probe pregătite cu cantități determinate de sare dioxi-G, comparativ cu sărurile R și G. Rezultatele sînt exprimate în figura 1.

Se observă că acidul dioxi-G fixează în 60 min 2 atomi de iod. Consumul crește lent mai departe, ceea ce demonstrează faptul că substituția continuă într-o poziție mai puțin activată, probabil în 5, prin analogie cu alți agenți electrofili [2]. Diferențele de cîteva minute în jurul intervalului de o oră, nu influențează apreciabil precizia titrării. Acidul G reacționează foarte lent cu iodul. Poziția 8 fiind ocupată, de un substituent voluminos, gruparea sulfonică, se creează un impediment la iodurarea în poziția 1, datorită volumului atomic mare al halogenului. În consecință, acidul dioxi-G poate fi titrat iodometric în prezența acidului G fără erori prea mari.

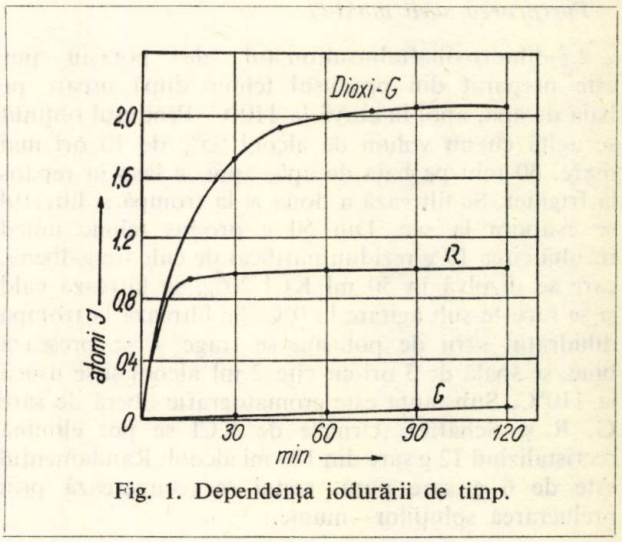
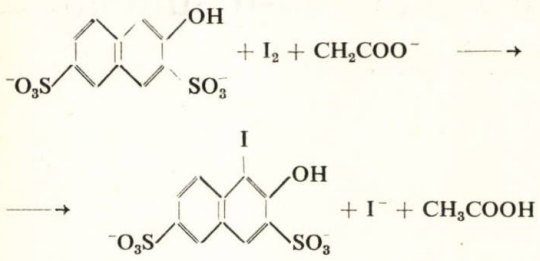


Fig. 1. Dependența iodurării de timp.

Sarea R conținută în produsul de analizat deranjează titrarea, căci în condițiile date se iodurează și ea în poziția 1:



Acest inconvenient a fost eliminat prin separarea sării dioxi-G cu alcool de 95%, în care sarea R este insolubilă. Eficiența separării a fost controlată prin determinarea solubilității sărurilor în alcool de diferite concentrații (tabelul 1):

Tabelul 1

SOLUBILITĂȚI

Alcool	90%	95%	100%
Dioxi-G	6,5%	4%	2,5%
R	0,1%	0,05%	0,02%

Din tabelul 1, rezultă că, în alcool de 95% solubilitatea sării R este de 80 de ori mai mică. Un volum de 4 ml alcool de 95% dizolvă 1 g sare dioxi-G și numai circa 12 mg sare R, pentru care consumul de iod revine la mai puțin de 5 mg sare dioxi-G.

În literatură este menționată separarea sărurilor R și Schäffer cu alcool și titrarea iodometrică, dar în prezență de bicarbonat [1]. În cazul acidului dioxi-G și anionul HCO^-_3 ca acceptor de protoni, se înregistrează un consum mărit de iod, posibil și în urma unor reacții secundare de oxidoreducere favorizate de mediul mai bazic. Acest fapt a devenit evident după izolarea sării de K a acidului dioxi-G în stare pură, și efectuarea unor determinări de control.

Partea experimentală

Purificarea sării dioxi-G

2,8-dihidroxinaftalinsulfonatul de potasiu pur este preparat din produsul tehnic după uscare pe baia de apă, apoi în etuvă la 110°C. Produsul obținut se agită cu un volum de alcool 95% de 10 ori mai mare, 30 min pe baia de apă, apoi se lasă în repaos la frigider. Se filtrează a doua zi la trompă și filtratul se evaporă la sec. Din 50 g produs tehnic umed rezultă circa 19 g reziduu purificat de culoare galbenă, care se dizolvă în 50 ml KCl 20%, se filtrează cald și se răcește sub agitare la 0°C. Se filtrează la trompă dihidratul sării de potasiu, se trage și se presează bine, se spală de 3 ori cu cîte 2 ml alcool și se usucă la 110°C. Substanța este cromatografic liberă de sare G, R și Schäffer. Urmele de KCl se pot elimina recristalizînd 12 g sare din 120 ml alcool. Randamentul este de 6 g sare pură, restul se recuperează prin prelucrarea soluțiilor—mume.

Controlul de puritate s-a efectuat pe hîrtie Whatman 1 în diferite sisteme: propanol-apă (2 : 1) saturat cu $NaHCO_3$[3], respectiv butanol-acid acetic-apă (4 : 1 : 5) și butanol-piridină-apă (3 : 1 : 1) [4]. Pentru revelare s-a folosit o soluție de diazo-*p*-nitranilină preparată în felul următor: se amestecă 1 ml *p*-NA 1% în acid acetic cu 1 ml HCl 20% și 1 ml $NaNO_2$ 1% și se lasă 15 min la întuneric; se distruge excesul de nitrit cu cîteva cristale de uree sau sulfamat de amoniu și se diluează la 50 ml. Cromatograma se pulverizează cu soluția diazo și se ține în vapori de amoniac.

Reactivii

— Soluție de iod 0,1 N titrată;
— Soluția de tiosulfat de sodiu 0,1 N titrată;
— Acetat de sodiu 5 N p.a.;
— Alcool absolut p.a.
— Tetraclorură de carbon p.a. Se obține din produsul tehnic prin spălare cu H_2SO_4 concentrat, apoi cu Na_2CO_3 5% și apă, și distilare, reținînd fracțiunea cu p.f. 77°C.

Puritatea acetatului se controlează prin echivalența dintre iod și tiosulfat în prezența și în absența reactivului. Diferența nu trebuie să depășească 0,1 ml tiosulfat 0,1 N pentru 5 ml acetat 5 N.

Modul de lucru

Se determină în prealabil apa din produsul tehnic în modul cunoscut, prin uscare la 110°C pînă la pondere constantă.

Se cîntăresc 0,5—1 g produs uscat și pulverizat într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă 1,2 ml apă, se solubilizează pe baia de apă și se completează cu alcool absolut la cotă. Se agită de cîteva ori și după 10 min se filtrează printr-un filtru încreștit, uscat.

Cîte 4 ml de filtrat se pipetează în capsule mici și se evaporă la sec pe o baie de aer, apoi se usucă 30 min la 110°C. Se trece reziduul într-un Erlenmeyer de 100 ml cu dop șlefuit prin spălări repetate cu 20—25 ml apă în total, se adaugă 15—25 ml iod 0,1 N și 5 ml acetat 5 N. După o oră se mai adaugă 5 ml CCl_4 și se retitrează cu tiosulfat pînă la virajul fazei organice în roz-pal, agitînd bine către finele titrării după fiecare adaos. Titrarea nu trebuie să dureze mai mult de 5 min.

Din filtratul alcoolic se pot executa 4 titrări, prima orientativă, trei sigure.

Calculul. Rezultatele obținute

Numărul atomilor de iod grefați pe o moleculă de naftolsulfonat se calculează prin relația:

$$N = \frac{M}{20000} \cdot \frac{\text{ml } I_2\ 0{,}1\ N \cdot F_I - \text{ml } Na_2S_2O_3\ 0{,}1\ N \cdot F_{\text{tiosulfat}}}{g \text{ sare titrată}}$$

unde M reprezintă ponderea moleculară a sării.

Conținutul de acid dioxi-G în produsul tehnic se stabilește conform:

$$D\% = \frac{100 \cdot 240}{2 \cdot 20000} \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{\text{ml } I_2\ 0{,}1\ N \cdot F_I - \text{ml } Na_2S_2O_3\ 0{,}1\ N \cdot F_{\text{tiosulfat}}}{\text{g substanță extrasă cu alcool}}$$

Tabelul 2

ANALIZE DE CONTROL

Luat acid dioxi—G, g	Măsurat I_2 $F = 1,05$, ml	Titrat tio $F = 0,96$, ml	Consumat I_2 $F = 1$, ml	Găsit acid dioxi—G, g	Eroare, %
0,0522	13,0	5,0	8,85	0,0530	+1,6
0,0517	12,0	4,05	8,71	0,0523	+1,2
0,0527	13,0	5,10	8,75	0,0525	−0,4
0,0630	15,0	5,35	10,60	0,0636	+1,0
0,0630	15,5	6,25	10,25	0,0615	−2,5

Tabelul 3

ANALIZA PRODUSULUI TEHNIC

Umed, g	Uscat, g	Umiditate, %	Cîntărit, uscat, g	$\frac{V}{v}$ ml	Consumat, I_2 $F = 1, 0$, ml	Acid dioxi—G în produsul	
						uscat, %	umed, %
4,3190	3,2600	24,5	0,5558	25	11,19	75,5	56,9
					11,09	74,8	56,4
				4	11,0	74,3	56,0
				Media*		74,9	56,4

* față de 75,6 respectiv 56,9% prin titrare cu o soluție 0,1 N de sare de p-acetamino-benzendiazoniu.

unde V este volumul balonului cotat și v—volumul de filtrat evaporat la sec.

Cîteva rezultate sînt prezentate în tabelele 2 și 3.

Concluzii

Prin titrarea iodometrică a acidului dioxi-G la temperatura normală și în prezență de acetat de sodiu, determinarea se simplifică considerabil, datorită stabilității soluțiilor titrate de iod în raport cu cele de benzendiazoniu sau xilendiazoniu. Metoda servește la evaluarea calității produsului tehnic în vederea utilizării lui ca partener de cuplare în sinteza unor coloranți azoici.

Bibliografie

1. Fierz-David, H. E. și Blangey, L., Farbenchemie, Ed. Springer, Berlin, 1952, p. 380.
2. Allan, Z. J. și Podstata, J., Coll. Czech. Chem. Commun. 28, 1963, p. 349.
3. Latinak, J., Coll. Czech. Chem. Commun. 26, 1961, p. 403.
4. Hais, I., M., și Macek, K., Cromatografia pe hîrtie, București, Ed. tehnică, 1960, p. 609.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI SUBSTANȚE HEPATOPROTECTOARE DIN FICAT

BREVET R.S.R. NR. 59689

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei substanțe hepatoprotectoare naturală din ficat, în scopul extragerii preferențiale și în cantitatea existentă natural în țesut a acesteia.

Conform invenției, se aplică ficatului proaspăt sau congelat trei extracții succesive cu amestec acetonă-apă în proporție de 70:30, urmate de separarea substanței hepatoprotectoare din extract prin trecerea lui pe coloană de SE Sephadex C_{25} și eluarea lui de pe coloană cu apă distilată.

Dosar nr. 61040
Data înregistrării 16.09.1969
Data publicării 15.12.1975

Autori:
Ing. Ioan Nițelea
Dr. Magdalena Timar
Farm. Gheorghe Mihăilescu
Chim. Ingebor Hädrich
Mircea Teodorescu

Int. cl.: A 61 K 17/08
Cl.: 30 h, 2/04
Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice
București

DUMITRU CEAUȘESCU
NOEMI LEIBOVICI

Determinarea volumetrică rapidă a potasiului

D.C.546.32:543.062

Potasium is precipitated with sodium tetraphenylborate taken in excess, and after few minutes, without a previous filtration, the excess is back-titrated with laurylpyridinium-chloride in the presence of 2,7 — dichlorfluorescein.

Lucrarea lui Wittig prin care propune în 1950 ca reactiv de precipitare pentru ionii de potasiu tetrafenilboratul de sodiu, Na $[(C_6H_5)_4B]$, [1] a stîrnit la publicarea sa un viu interes. Precipitarea are loc cantitativ, rapid, cu un exces mic de reactiv, solubilitatea fiind de $3{,}8.10^{-5}$ cm³ [2]. La început reactivul a fost folosit pentru determinarea gravimetrică a potasiului [1—3]. O primă metodă volumetrică a fost titrarea argentometrică a K $[B(C_6H_5)_4]$ izolat după precipitare, ușor solubil în acetonă [4]. Prin titrare se formează tetrafenilboratul de argint greu solubil. Metoda nu necesită uscarea corespunzătoare a precipitatului și cîntărirea lui, ca la determinarea gravimetrică, dar izolarea și spălarea precipitatului se face la fel.

Pornind de la faptul că tetrafenilboratul de sodiu dă compuși greu solubili cu unele săruri cuaternare de amoniu, Shell propune în 1957 o metodă volumetrică, apreciabil mai rapidă, bazată pe precipitarea ionilor de potasiu cu tetrafenilborat de sodiu în exces, filtrarea precipitatului și retitrarea excesului în filtrat cu o soluție de clorură de cetiltrimetilamoniu, folosind ca indicator albastrul de bromfenol [5]. Alt indicator propus a mai fost 2,7-diclorfluoresceina [6].

În 1971 se propune ca reactiv de retitrare clorura de benzildimetilamoniu, indicatorul fiind albastrul de bromfenol în amestec cu galben de titan.

Toate metodele propuse, pe bază de săruri cuaternare de amoniu, necesită înainte de retitrare, prealabila izolare prin filtrarea precipitatului de tetrafenilborat de potasiu, compușii ce se formează fiind mai greu solubili decît acesta.

În cadrul acestei lucrări se propune pentru retitrare clorura de laurilpiridiniu. Reactivul prezintă avantajul important că retitrarea poate fi făcută în prezența precipitatului de tetrafenilborat de potasiu, ceea ce înseamnă că produsul de reacție format este mai solubil decît acesta. Faptul se datorează, desigur, hidratării mai favorizate a ionului de piridiniu cuaternar, comparativ cu ionul de amoniu cuaternar și chiar cu ionul de potasiu.

Ca indicator se utilizează 2,7-diclorfluoresceina. Virajul este net, de la galben-verde fluorescent la roz fluorescent.

În prezența ionilor de amoniu — cazul îngrășămintelor —, aceștia pot fi transformați în hexametilentetramină prin adaos de formaldehidă. Încercările făcute au arătat că se pot determina în aceeași probă, în continuare, cu rezultatele deplin satisfăcătoare, ionii NH_4^+ și apoi K^+.

Reactivii

— Soluție etalon de KCl 0,0500 M.
— Soluție de tetrafenilborat de sodiu, $Na[B(C_6H_5)_4]$ 0,05 M. La 100 cm³ de soluție se adaugă 2cm³ dintr-o soluție de sulfat de aluminiu 0,05 M și 8—10 picături de soluție NaOH 0,1 N. Se filtrează.
— Soluție de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M,

$$[H_3C-(CH_2)_{11}-N=CH-CH=CH-CH=CH]\,Cl$$

—Soluție de 2,7-diclorfluoresceină 1% în alcool de 96%.

Efectuarea determinării

La proba de analizat, neutră, adusă la circa 25 cm³, se adaugă 1,00—4,00 cm³ soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M, astfel ca să se realizeze un exces. Volumul de reactiv adăugat se notează cu V_1'. Se lasă în repaus, pentru precipitare, circa 5 min. Se mai adaugă 5 picături de soluție de 2,7-diclorfluoresceină și se titrează, agitînd puternic, cu soluția de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M, pînă la virajul din galben-verzui fluorescent la roz fluorescent. Volumul de reactiv folosit pentru titrare se notează cu V_2'.

Etalonarea

Se ia 1,00 cm³ din soluția de KCl 0,0500 M și se completează cu apă distilată la circa 25 cm³. Se

Tabelul 1

ETALONAREA

Luat soluție de KCl 0,05 M (1,00 cm³ = 1,955 mg K+), cm³	Adăugat soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M, cm³	Titrat cu soluția de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M, cm³
1,00	2,00	0,51 0,52 0,53
0,00	2,00	1,59 1,60 1,61
0,00	0,50	0,40 0,40 0,40
0,00	1,00	0,79 0,80 0,80
0,00	3,00	2,31 2,41 2,41

Tabelul 2

REZULTATELE APLICĂRII METODEI

Nr. Probei	Luat soluția de KCl 0,05 M		Adăugat soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M, cm³	Titrat cu soluție de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M, cm³	Găsit K+, mg
	cm³	mg			
1	0,5	0,978	1,00 1,00 1,00	0,25 0,26 0,26	0,995 0,977 0,977
2	1	1,955	3,00 3,00 3,00	1,28 1,29 1,29	2,02 2,01 2,01
3	2	3,91	4,00 4,00 4,00	1,00 1,02 1,04	3,98 3,94 3,91

precipită cu 2,00 cm³ soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M. Se continuă ca mai sus. Volumul de reactiv utilizat pentru titrare se notează cu V_2. Separat, 2,00 cm³ din soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M, aduși la circa 25 cm³ cu apă distilată, se titrează la fel cu soluția de clorură de laurilpiridiniu. Volumul utilizat pentru titrare se notează cu V_3.

Calcule

Etalonarea

Volumul de soluție de tetrafenilborat 0,05 M rămas în exces după legarea și precipitarea ionilor de potasiu este $\frac{2{,}00\,V_2}{V_3}$ cm³. De unde, 1 cm³ KCl 0,0500 M, respectiv 1,955 mg K^+, leagă $\left(2{,}00 - 2{,}00\,\frac{V_2}{V_3}\right)$ cm³ Na $[B(C_6H_5)_4]$ 0,05 M.

Proba de analizat

Volumul soluției de tetrafenilborat 0,05 M rămas în exces după legarea și precipitarea ionilor de potasiu este:

$$\frac{\frac{V_1' \cdot V_2'}{V_3 \cdot V_1}}{2{,}00} = \frac{V_2'}{V_3} \cdot 2{,}00$$

Volumul de soluție de $Na[B(C_6H_5)_4]$ 0,05 M legat de ionii de potasiu este:

$$V_1' - 2{,}00 \cdot \frac{V_2'}{V_3} \text{ cm}^3$$

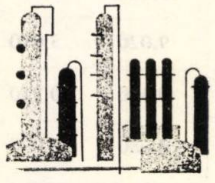
De aici, cantitatea în mg K^+ aflat în proba de analizat este:

$$\frac{V_1' - 2{,}00 \cdot \frac{V_2'}{V_3}}{2{,}00 - 2{,}00\,\frac{V_2}{V_3}} \cdot 1{,}955$$

Rezultatele găsite sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Bibliografie

1. Wittig, G., Angew. Chem., **62**, A, 1950, p. 231.
2. Raff P., Brotz W., Z. anal. Chem., **133**, 1951, p. 241.
3. Kohler M., Z. anal. Chem., **138**, 1953, p. 9.
4. Rüdorf W., Zannier A., Z. anal. Chem., **140**, 1953, p. 1.
5. Shell E. D., Anal. Chem., **29**, 1957, p. 1044.
6. Holzaphel H., Richter C., Wiss., Z. Tech. Hochsch. Chem., Launa Merseburg, **6**, nr. 2, 1964.
7. Halasz A., Pungor E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **67**, nr. 4. 1971, p. 383.



RODICA CRĂCIUNEANU
EUGENIA FLOREAN

Derivaţi de 1-benzoil-4R-tiosemicarbazidă ca reactivi analitici

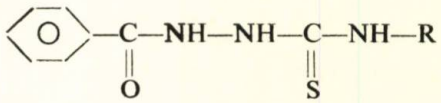
D. C. 547.497.1 : 543 – 41

In order to introduce new organic reagents in qualitative analitical chemistry, the authors have determined the sensivity, respectively the limits of detection and of dilution of the reactions between 8 derivatives of 1-benzoyl-4R- thiosemicarbazide and the following cations: Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Bi(III).

În vederea introducerii de noi reactivi organici în chimia analitică calitativă şi cantitativă, în cercetările anterioare autorii s-au preocupat de utilizarea unor derivaţi de 1-benzoil-4R-tiosemicarbazidă, la determinarea cantitativă a următorilor ioni: Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Pt(IV), Bi(III) şi Ag(I) [1—7].

În prezenta lucrare se face referire la utilizarea acestor derivaţi ca reactivi analitici de identificare a unor cationi, determinînd sensibilitatea reacţiilor, respectiv, limita de recunoaştere şi limita de diluţie.

Ca reactivi analitici, autorii au utilizat 8 derivaţi de 1-benzoil-4R-tiosemicarbazidă:



R = H (I), R = C_6H_5 (II), R = C_6H_5—Br (III), R = C_6H_5—CH_3 (IV), R = C_6H_5—OCH_3 (V), R = C_6H_5—OC_2H_5 (VI), R = α naftil (VII), R = alil (VIII).

Tabelul 1

LIMITELE DE RECUNOAŞTERE (μg)

Nr. crt.	Reactiv / Cation	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	Mn (II)	1,370	0,550	0,220	0,270	0,270	0,270	0,270	1,370
2	Co (II)	0,088	0,026	0,026	0,026	0,029	0,029	0,060	0,088
3	Ni (II)	0,090	0,012	0,015	0,015	0,017	0,017	0,090	0,017
4	Pd (II)	0,320	0,260	0,260	0,260	0,210	0,210	0,260	0,320
5	Pt (IV)	2,930	1,950	0,970	1,950	2,930	1,950	2,930	2,930
6	Cu (II)	0,032	0,028	0,063	0,028	0,032	0,032	0,032	0,028
7	Ag (I)	5,390	13,480	13,480	5,390	5,390	5,390	—	—
8	Cd (II)	0,450	0,220	0,170	0,170	0,110	0,110	0,340	0,450
9	Hg (II)	11,080	9,020	5,010	6,010	8,020	8,020	7,020	11,080
10	Pb (II)	0,100	0,310	0,210	0,310	0,420	0,420	0,520	0,520
11	Bi (III)	0,420	0,080	0,070	0,070	0,110	0,110	0,310	0,310

Tabelul 2

LIMITELE DE DILUȚIE (*pD*)

Nr. crt.	Cation \ Reactiv	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	Mn (II)	3,56	3,96	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74
2	Co (II)	4,74	5,27	5,27	5,27	5,23	5,23	4,93	4,74
3	Ni (II)	4,74	5,63	5,63	5,63	5,45	5,45	4,74	5,45
4	Pd (II)	4,22	4,28	4,28	4,28	4,37	4,37	4,28	4,22
5	Pt (IV)	3,23	3,41	3,71	3,41	3,23	3,41	3,23	3,23
6	Cu (II)	5,20	5,24	4,89	5,34	5,20	5,20	5,20	5,24
7	Ag (I)	2,96	2,57	2,57	2,96	2,96	2,96	—	—
8	Cd (II)	4,04	4,35	4,47	4,47	4,65	4,65	4,17	4,04
9	Hg (II)	2,65	2,84	2,99	2,92	2,79	2,79	2,85	2,65
10	Pb (II)	4,68	4,30	4,34	4,30	4,08	4,08	3,98	3,98
11	Bi (III)	4,08	4,77	4,83	4,83	4,38	4,38	4,20	4,20

Metoda general admisă pentru stabilirea sensibilității unei reacții este observarea acțiunii aceleiași cantități dintr-un reactiv asupra unor volume egale din soluția analizată în aceleași condiții, micșorînd treptat concentrația acesteia. În acest fel se poate stabili concentrația limită a ionului la care se mai poate observa net efectul reacției, după care urmează domeniul concentrațiilor nesigure, cînd reacțiile nu sînt totdeauna reproductibile prin repetare [8].

Întrucît sensibilitatea este mult mărită dacă reacțiile se execută pe hîrtie de filtru, în cazul de față s-a aplicat această tehnică la stabilirea limitei de recunoaștere și de diluție, respectiv *pD*, [9—10], pentru următorii cationi: Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II) și Bi(III) cu seria de liganzi studiați ca reactivi.

Determinarea concentrației soluției ionului studiat pentru care reacția este încă pozitivă s-a făcut prin diluarea treptată a unei soluții inițiale de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-3}$M pînă la $c = \cdot 10^{-4}$—10^{-5}M, exceptînd reacția pentru Ag(I) la care concentrația minimă este $c = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$M.

Tehnica de lucru a constat în aplicarea pe hîrtie de filtru cu ajutorul unei micropipete automate a unor volume din soluția de analizat corespunzătoare la 0,005 ml. Dată fiind exactitatea măsurării necesară pentru ca mărimile determinate să fie comparabile nu a fost cazul să se aplice metoda statistică de determinare a sensibilității reacțiilor [8].

Cei 8 reactivi, derivați de 1-benzoil-4R-tiosemicarbazidă formează combinații colorate în galben deschis cu Mn(II) și Cd(II); galben portocaliu cu Co(II), Ni(II) și Bi(III); galben cu Pd(II), Pt(IV), Ag(I), Hg(II) și Pb(II) și negru cu Cu(II). Sensibilitatea reacțiilor de culoare crește dacă se lucrează în prezență de amoniac pentru identificarea Mn(II), Pt(IV) și Bi(III); și de acetat de sodiu, la identificarea Cd(II), Hg(II) și Pb(II).

În tabelele 1 și 2 se redau limitele de recunoaștere și *pD*, determinate pentru reacțiile cationilor studiați cu cei 8 derivați de 1-benzoil-4R-tiosemicarbazidă.

Din aceste date experimentale se poate observa că sensibilitatea reacțiilor este cea mai mare în cazul Ni(II), Cu(II), Co(II) cu *pD* cuprins între 5,63 și 5,24, urmată de Bi(III), Cd(II), Pd(II), Pb(II) cu *pD* între 4,83 și 4,37, apoi de Mn(II), Pt(IV) cu *pD* între 4,79 și 3,71 și în fine Hg(II) și Ag(I) cu *pD* = 2,99—2,96.

Se remarcă creșterea sensibilității reacțiilor în cazul reactivilor care conțin în moleculă fenil substituit la N^4 față de 1-benzoil-tiosemicarbazidă (I) sau 1-benzoil-4-aliltiosemicarbazidă (VIII) și 1-benzoil-α-naftiltiosemicarbazidă (VII).

Bibliografie

1. Crăciuneanu, R. și Florean, E., Rev. Roumaine Chim. **13**, 1968, p. 105.
2. Crăciuneanu, R. și Florean, E., Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969, p. 753.
3. Crăciuneanu, R. și Florean, E., Die Pharmazie, **8**, 1969, p. 462.
4. Crăciuneanu, R., Florean, E. și Șerban, M. Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică. Brașov, **3**, 1971, p. 215.
5. Crăciuneanu, R., Marcu, P. și Pitea, I. Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică. Brașov, **4**, 1971, p. 443.
6. Crăciuneanu, R., Florean, E. și Marcu, P. Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 951.
7. Crăciuneanu, R. și Chiorean, L. Die Pharmazie, **2**, 1972, p. 108.
8. Liteanu, C. și Florea, I. Mikrochim. Acta, **6**, 1966, p. 983.
9. Ripan, R., Popper, E. și Liteanu, C. Chimie analitică calitativă, Ed. tehnică, București, 1969.
10. Popa, G. și Moldoveanu, S. Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici. Ed. tehnică, București, 1969.

* * *

IOVANCA HAIDUC
ELISABETA VERESS

Mercurul și mediul ambiant. Determinarea cantitativă a mercurului din mediu

D.C. 546.49 : 543.062

The problems associated with mercury as a micropolluent of the environment as well as the control possibilities in order to detect and remove it are reviewed.

Mercurul ca poluant

Mercurul este unul dintre principalii poluanți ai mediului din seria metalelor grele [1]. Oprirea exportului (în martie 1970) a peștilor din lacul St. Clair (Canada) din cauza contaminării cu mercur a fost primul semnal serios al problemei mercurului.

Mercurul a devenit o problemă în 1950 cînd o fabrică de produse clorosodice din Minimata (Japonia) a început deversarea apelor uzate și poluate cu mercur în Golful Minimata. În anul 1956 au apărut 56 de intoxicări publice iar în 1959 se stabilește cauza intoxicării (consumul de pești contaminați cu metilmercur). Din 121 de cazuri de intoxicări în Minimata 46 au fost mortale, iar în 1965 din 41 de cazuri de intoxicări, 6 au fost mortale (în Niigata). Problema devenind gravă, în 1966 guvernul japonez a introdus controlul apelor poluate cu mercur.

În Suedia problema mercurului a apărut din cauza folosirii prea intense a derivaților alchilmercurici ca fungicid în agricultură și deci prin conținutul ridicat de mercur în produsele agricole. Ca urmare din 1965 s-a interzis utilizarea pe scară largă a derivaților alchilmercurici ca funigcid în agricultură, iar contaminarea plantelor a scăzut mult.

Mercurul anorganic se poate transforma în metilmercur. După Jensen și Jernelov contaminarea cu mercur se poate face astfel:

1) Mercurul deversat în apă în orice formă este metilat pe cale biologică.

2) Metilmercurul se acumulează în pești sau în alte forme acvatice.

3) Animalele și oamenii care consumă pești contaminați se vor contamina.

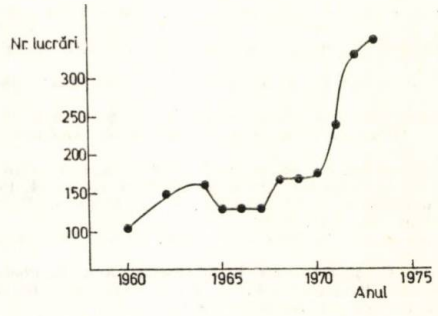


Fig.1. Dinamica literaturii privind analiza și eliminarea mercurului din mediul înconjurător.

Deoarece mercurul este un element natural și poate fi găsit în orice material analizat, este important să fie cunoscut nivelul de mercur „natural" (în absența efectelor civilizației) pe care, desigur, viața îl tolerează. De obicei se consideră nivelul cel mai scăzut dintr-o parte a mediului ca nivel natural. Desigur, valoarea lui depinde de posibilitățile metodelor de analiză. După K l e i n [1], valorile acestui nivel în diferite probe de mediu sînt cele din tabelul 1.

Tabelul 1

NIVELUL „NATURAL" DE MERCUR ÎN DIFERITE PROBE DE MEDIU, CONSIDERATE NECONTAMINATE

Proba	Concentrația mercurului p.p.b.
aer	0,002
rîuri	0,05
apa de mare	0,1
apa de ploaie	0,15
apa de canal	2
roci	50
sol	50
cărbune	200
pește	100
om	100

* p.p.b. = părți per bilion, sau 10^{-9} g/g probă

Se estimează că prin deversarea apelor reziduale mediul este poluat anual cu peste 400 t de mercur, iar prin arderea bilioanelor de tone de cărbune cu alte 3 000 t de mercur. Dacă se consideră că în apa de ploaie conținutul de mercur este de 0,2 p.p.b., atunci anual între atmosferă și pămînt se transportă 80 000 t de mercur. Aceste cifre depind însă de precizia metodelor de analiză aplicate la determinarea mercurului la aceste nivele de concentrații scăzute de mercur.

În ultimii ani determinarea mercurului din diferite probe a preocupat mulți chimiști analiști. În figura 1 se redau date din literatură referitoare la analiza și îndepărtarea mercurului din probe poluate.

Poluarea mediului cu diferite substanțe toxice se previne prin controlul apelor reziduale, al gazelor și controlul concentrației poluanților în sol și diferite probe biologice. Valorile maxime admise ale poluanților din ape înainte de deversare se stabilesc

prin normative elaborate în fiecare țară. În proiectul de standard românesc nr. 4706 (STAS 4706/1974) în apele de categoria I se admit 0,005 mg Hg/l, în cele de categoria a II-a 0,01 mg/l și în cele de categoria a III-a 0,02 mg/l.

Analiza mercurului

În cazul determinării mercurului din aer, apă, probe biologice etc. trebuie ținut cont de o particularitate a mercurului, și anume volatilitatea mare chiar la temperatură obișnuită precum și peirderea lui prin adsorbție pe pereții vasului. Acest lucru implică analiza probelor imediat după colectare mai ales în cazul apelor reziduale iar probele biologice și compușii organomercurici se mineralizează pe cale umedă.

Dacă probele biologice trebuie ținute mult timp înainte de a fi analizate se vor păstra în containere din materiale ca: teflon, sticlă pirex sau policarbamați.

Mineralizarea probelor biologice și organomercurice.

Pentru determinarea mercurului din diverse probe biologice, compuși organomercurici, ape reziduale etc., este necesară distrugerea materiei organice și aducerea mercurului în formă anorganică. Distrugerea materiei organice ridică probleme majore din cauza volatilității mercurului și a compușilor săi covalenți. De aceea mineralizarea uscată nu se recomandă iar în cazul mineralizării pe cale umedă trebuie ținut cont de pierderile datorate volatilității mercurului.

La mineralizarea pe cale umedă a diverselor probe cu mercur se recomandă diferite amestecuri oxidante:

— pentru compuși organomercurici: H_2SO_4 conc. cu HNO_3 conc.[3, 4];

— pentru materiale biologice: H_2SO_4 conc. cu H_2O_2 și sulfat de vanadil [5], H_2SO_4 conc., cu HNO_3 conc. și H_2O_2[6], HNO_3 conc. cu HBr [7], sau H_2SO_4 conc. cu $KMnO_4$ și $K_2S_2O_8$ [8];

— pentru plante și cereale: H_2SO_4 conc., cu HNO_3 conc. $HClO_4$ conc. [9] sau H_2SO_4 conc. cu HNO_3 conc. și V_2O_5 [10].

Soluțiile apoase ale compușilor organomercurici pot fi oxidate cu O_3[11] sau fotooxidate cu radiații ultraviolete [12]. În literatură se întîlnesc și mineralizări pe cale uscată și anume prin combustie în curent de oxigen la 900—1 000°C sau prin încălzire la 600—700°C cu Na_2CO_3. Mercurul rezultat este de obicei prins pe un colector: Au, Ag, CdS, CuS și determinat prin absorbție atomică.

Din raportul comitetului pentru metode analitice al Societății de chimie analitică din Anglia [13], reiese avantajul mineralizării umede a probelor cu conținut mic de Hg cu H_2SO_4 conc. și HNO_3 conc.

Metoda care folosește amestecul HNO_3 conc. cu H_2SO_4 conc. și $HClO_4$ conc. are pierderi în mercur datorită HCl rezultat din reducerea $HClO_4$ de către substanțele organice. Un aparat pentru mineralizarea mercurului cu posibilitatea prinderii mercurului volatilizat în cursul mineralizării și unirea finală a distilatului cu produsul este redat în figura 2.

Balonul este din sticlă borosilicatică și trebuie spălat cu HNO_3 și H_2SO_4 înainte de folosire. Această metodă de dezagregare se folosește pentru probe cu un conținut de 0,01 p.p.m. Hg.

Metode de analiză a mercurului

Detectarea și determinarea mercurului din diferite probe în perioada 1960—1974 a constituit obiectul a peste 2 000 de lucrări publicate.

O trecere în revistă a literaturii a fost făcută într-un articol publicat în limba japoneză în 1968 de Takeo și Itsuo [14] (520 de referințe). Alte articole sumarizează un număr relativ restrîns de lucrări. În 1973 apar mai multe articole de ansamblu [15—17]. Lepple [17] recenzează metodele acceptate pentru analiza mercurului și a compușilor lui (76 pagini), din păcate într-un material de circulație mai restrînsă.

În continuare se vor prezenta sumar metodele folosite la analiza compușilor cu mercur, performanțele și caracteristicile lor (tabelul 2). Aceste metode se referă la determinarea mercurului anorganic, compușii organomercurici fiind aduși după mineralizare umedă la forma de mercur anorganic. Avînd în vedere toxicitatea compușilor organomercurici (metilmercur, etilmercur) se pune problema determinării mercurului din acești compuși în prezența mercurului anorganic. Cea mai eficace este metoda cromatografică și anume cromatografia gaz-lichid [39] sau combinarea spectrometriei de masă cu cromatografie de gaz [40]. CH_3HgCl sau C_2H_5HgCl se separă de mercur anorganic prin extracție în $CHCl_3$, benzen [41] determinîndu-se apoi gaz cromatografic.

Purificarea apelor și a gazelor industriale prin îndepărtarea și recuperarea mercurului

Ca urmare directă a obținerii pe scară industrială a compușilor organo-metalici și anorganici ai mercurului și a utilizării lor în mediul înconjurător a apărut problema purificării aerului, a apei și a hranei contaminate cu mercur metalic și diferiți compuși ai acestuia.

Principalele surse de poluare cu mercur a mediului sînt industria clorosodică, fabricarea de acid antrachinon sulfonic, industria compușilor organomercurici. Odată cu determinarea cantitativă a mercurului din ape și gaze industriale se pune problema îndepărtării mercurului pînă la concentrații admise de STAS și alte reglementări în vigoare în diverse țări.

În literatură sînt descrise diferite procedee de eliminare a mercurului din ape reziduale și gaze industriale. Majoritatea procedeelor sînt descrise în litera-

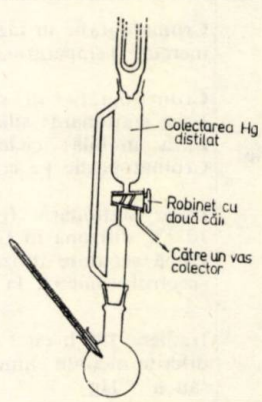


Fig. 2. Aparat pentru mineralizarea compușilor mercur-organici.

Tabelul 2

METODE DE DETERMINARE A MERCURULUI DIN DIFERITE PROBE

Nr.	Metoda	Caracteristicile determinării	Limita de determinare şi eroarea relativă	Proba	Bibliografie
1	Gravimetrie	Mineralizare umedă a compuşilor organomercurici şi precipitarea Hg (II) cu diferiţi reactivi	0,5 mg/±0,2%	compuşi organomercurici (pesticide).	18
		Calcinarea compuşilor organomercurici în creuzet de Pt la 900°C în curent de oxigen şi absorbţia mercurului pe Ag spongios	±0,3%	compuşi organomercurici	
		Depunerea electrogravimetrică a Hg (II) în prezenţa EDTA folosind sistemul de electrozi Pt—Cu	5 mg/±0,6%	Hg (II) anorganic	
2	Titrimetrie cu indicare vizuală şi instrumentală a sfîrşitului titrării	Titrant: EDTA Indicator: xilenolorange sau 6-(2-tiazolilazo)2,4-diclorofenol	2×10^{-4}M/± ±0,5%	Hg (II) anorganic	
		Titrant: KI; Indicator: amidon mineralizare: calcinare la 400—500°C în prezenţa $KMnO_4$	±0,3%	compuşi organomercurici	
		Titrant: SCN^- Indicator: electrod I^- sensibil (răspuns nernstian 10^{-3} -10^{-5}M Hg (II) Titrare potenţiometrică	—	H (II) anorganic	
		Titrant: ditizonă pH = 1 Titrare fotometrică	0,5 ng/±5%	fungicide	
		Titrant: ditiocarbamat în izoptopanol Indicator: microelectrod de platină Mineralizare: $HClO_4$: HNO_3 (1:1) Titrare amperometrică	5 ng/±10%	proteine	
		Titrant: KIO_4 Titrare termometrică Hg (II) catalizează reacţia: $Fe(CN)_6^{4-}$ + C_6H_5NO Hg (II) inhibă reacţia Ce (IV) + Sb (III) Titrarea catalimetrică.	1 mg/±0,5% 0,25 mg/±3,3% 0,5 ng/±4%	Hg (II) anorganic compuşi organomercurici	
3	Voltametrie prin redizolvare anodică	Electrozi din cărbune de retortă sau grafit Voltametrie în curent alternativ Voltametrie în curent continuu, pH = 2	10 pg 100 pg	Hg (II) anorganic şi ape naturale	19
4	Polarografia oscilografică	Electrozi vibratori de platină pH = 0	10^{-8}M	Hg (II) anorganic	
5	Cronopotenţiografie		1 ng/±5%	gaze şi produse solide	
6	Cromatografie	Cromatografie în fază gazoasă cu detector specific pt. mercur. Temperatura 70°C	20 pg 5 ng/±1,72%	ape de rîu şi probe biologice	21
		Cromatografie în strat subţire Faza staţionară: silicagel B-5 cu 7,5%NaCl Faza mobilă: ciclohexan-MeCO—NH_3 (120:80:2) Cromatografie pe coloană.	50 ng	ape reziduale industriale	
		Faza staţionară (politrifluoromonocloroetilenă) cu 10^{-3}% ditizonă în $CHCl_3$. După separare ditizonatul de mercur s-a determinat spectrofotometric la λ = 483 nm.		materiale biologice	
7	Activare cu neutroni	Iradiere 130 h cu 2×10^{13} n/cm²/s-Hg se separă prin diferite metode chimice. Se măsoară activitatea ^{197}Hg sau a ^{203}Hg	10 ng	plante, peşte	22
8	Diluţie izotopică	^{203}Hg şi ditizonat de zinc în CCl_4	50 ng	probe biologice	23

Tabelul 2. (continuare)

Nr.	Metoda	Caracteristicile determinării	Limita de determinare şi eroare relativă	Proba	Bibliografie
9	Schimb izotopic	$Cu^{203}Hg(BuO)_2$ $P(O)S_2$ sau ^{110}Ag ditizonat	10 ng	urină	24
10	Spectrofotometrie	Reactiv: ditizonă în $CHCl_3$ sau CCl_4, $\lambda = 490$ nm, pH = 1.	1 p.p.b.	ape reziduale	25
		Reactiv: difenilcarbazida, pH = 5,7, $\lambda = 550$ nm	2 p.p.b.	—	
		Compuşii organomercurici sînt mineralizaţi pe cale umedă.			
		Reactiv: 2-mercaptobenztiazol în EtOAc, $\lambda = 264$ nm (UV)	8×10^{-6}M/1,2%	Hg (II) anorganic	26
11	Fluorimetrie	Reactiv: tiamina Fluorescenţa: la $\lambda = 450$ nm Compuşi organomercurici sînt mineralizaţi	10 ng/ml	ape	27
12	Cuptor inelar	Hîrtie Whatman Nr. 2. Reducere Hg (II) cu $SnCl_2$ 1% în HCl 1%.	0,5 ng	Hg (II) anorganic	28
13	Absorbţie atomică	Flacăra: N_2-N_2O—acetilenă $\lambda = 184,9$ cm	0,02 p.p.m.	Hg (II) şi Hg (I) anorganic	29
		Fără flacără, $\lambda = 253,7$ nm. Mineralizarea probelor pe cale umedă şi extragerea Hg(II) cu difenilcarbazidă	0,1 p.p.n.	ape reziduale	30
		Fără flacără şi preconcentrare prin extracţia mercurului cu ditizonă	8 p.p.t.	ape	
		Fără flacără, $\lambda = 253,7$ nm Hg (II) se reduce cu $SnCl_2$	0,2 ppb/10%	gaze, urină	31
		Fără flacără $\lambda = 253,7$ nm. Proba este arsă în oxigen şi Hg este prins pe fir de Ag sau Au şi trecut în celula de absorbţie	10 p.p.n.,	probe biologice	32
14	Fluorescenţă atomică	Flacără: hidrogen-oxigen Hg (II) este extras cu ditizonă în $CHCl_3$	2 ng/ml	compuşi organomercurici	33
		Fără flacără generarea mercurului prin combustie sau reducere şi fixare pe Ag	0,6 ng	ape, roci, sedimente naturale	34
15	Fluorescenţă	Fluorescenţa la $\lambda = 253,7$ nm după iradierea vaporilor de mercur dintr-un curent de $Ar-N_2$ cu raze X	0,5 p.p.m.		35
16	Spectrometrie de emisie	Hg (II) redus la metal prin diferite procedee se excită cu microunde în plasmă, $\lambda = 253,8$ nm sau $\lambda = 184,9$ nm	4 p.p.t./±12%	sînge, apă	36
17	Spectrometrie de masă		2 p.p.b.	pesticide	37
18	Rezonanţa electronică de spin	Determinarea indirectă prin eliberarea Cu (II) din complexul cutetraetiltiurandisulfid	0,01 ng/ml	Hg (II) anorganic	38

* ng = 10^{-9}g; pg = 10^{-12} g; p.p.m. = părţi per milion; p.p.b. = părţi per bilion; p.p.t. = părţi per trilion

tura de patente (în special japoneze, germane şi suedeze). În perioada 1970—74 au apărut peste 200 patente tratînd depoluarea prin eliminarea mercurului, dintre care 75 datează din 1973. Actualitatea problemei şi interesul de care se bucură, se reflectă printre altele şi în faptul că în 1972 au apărut două cărţi pe tema mercurului ca problemă pentru mediul înconjurător [42, 43].

Purificarea apelor industriale

Pentru îndepărtarea mercurului din ape reziduale, în care se poate afla sub formă de mercur metalic, compuşi anorganici şi organomercurici, se folosesc diferite procedee:

a) eliminarea mercurului metalic prin distilare şi reţinerea mercurului anorganic (I) şi (II);

b) adsorbţie;

c) complexare;

d) precipitare.

Compuşii organomercurici sînt în prealabil mineralizaţi prin atac oxidant cu Cl_2, hipoclorit, $NaClO_3$, $KMnO_4$ şi H_2SO_4, sau chiar cu microorganisme. Mercurul anorganic este apoi reţinut prin una din metodele b—d sau redus la mercur metalic cu sulfat

de hidroxilamină, $NaBH_4$, $FeSO_4$, glucoză, metale ca Zn, Mg, Al, Fe sau electrolitic.

Ca adsorbenţi se pot folosi: cărbune activ, silicagel impregnat cu cupru (obţinut prin reducerea CuO cu N_2H_4), ciment portland impregnat cu Na_2S, SiO_2 cu clorsilani.

La eliminarea mercurului prin precipitare se foloseşte un agent de coagulare ca $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$ şi un agent de precipitare ca $Na_2S \cdot 9H_2O$, KI, NaI, NH_4I, MgS, cisteină sau xanthiol.

Foarte mult este folosită şi metoda de reţinere a mercurului prin complexare. Ca agenţi complexanţi se folosesc sulfuri organice de tipul R—S—R, disulfuri R—S—S—R sau S_x—$(CR_2)_n$ [44] insolubile în apă dar solubile în solvenţi organici, amine cuaternare, răşini schimbătoare de ioni pe bază de polistiren sau poliacrilat care conţin lisină, cisteină sau acid aspartic ca grupe active, răşini de tip ditizonic [45], xantaţi, aeroflot cu un polimer cationic şi fibre animale (păr) tratate [46].

Purificarea gazelor

Aerul poate fi impurificat cu mercur metalic (vapori) şi compuşi organomercurici (metil şi dimetilmercur) iar hidrogenul şi gazele industriale cu vapori de mercur metalic.

Îndepărtarea mercurului din gaze se face prin trecerea gazelor peste adsorbenţi solizi activaţi şi soluţii absorbante.

Ca adsorbenţi solizi se folosesc: silicagel impregnat cu SeO_2 sau sulf coloidal, cărbune activ cu 10% H_2SO_4, aliaj Au—Si, Al_2O_3 activat cu cupru [47], CuS sau Cu_2S [48].

Soluţii absorbante utilizate pentru reţinerea mercurului pot fi: soluţie apoasă de Hg(II), soluţie de $M(OCl)_2$ şi MCl_2 unde (M = Ba, Ca) [49], soluţie de $FeCl_3$ în mediul de H_2SO_4 sau HCl, CrO_3 în H_2SO_4, HCl sau HNO_3.

Din vaporii gazoşi care conţin mercur şi vapori de apă, mercurul se elimină prin răcirea gazului la 0°C cînd mercurul este inclus în cristalele de gheaţă. Prin încălzirea gheţii mercurul se recuperează [50].

Necesitatea determinării mercurului din ape reziduale industriale, din probe geologice, biologice, aer şi gaze industriale, la nivel de concentraţie de ordinul p.p.b. a dus la construirea de aparate portabile şi analizoare de mercur.

Cele mai multe analizoare se bazează pe colectarea mercurului pe foiţă de aur, vaporizarea mercurului prin încălzire şi fotometrare la 2 357 nm [51—53]. Pe acest principiu funcţionează şi analizorul de mercur Schimadzu, model MGA 203 [54].

Aparate portative pentru detectarea mercurului peste 0,05 ng Hg, în diferite probe de mediu se bazează pe creşterea rezistenţei electrice a unui film subţire de aur ca urmare a adsorbţiei vaporilor de mercur [55]. Aceste aparate se utilizează în prospectări geochimice prin analiza solului, a gazelor şi pentru urmărirea gradului de poluare a apei şi aerului.

Bibliografie

1. Klein, D. H., J. Chem. Educ., **49**, nr. 7, 1972.
2. * * * STAS 4706, 1974, Ape de suprafaţă, categorii şi condiţii de suprafaţă.
3. Yablochkin, V. D., Aptechn. Delo **12**, 48, 1963; Chem. Abs., **61**, 11313 g, 1964.
4. Nelson, K. H., Brown, W. D., şi Staruch, S. J., Int. J. Environ. Analyt. Chem., **2**, 1972, p. 45.
5. Wawschinek, G. Arch. Toxiko., **29**, 19 , p. 107.
6. Woidich H. şi Pfannhalser, W., Z Lebensm. Unters. Forsch., **149**, nr. 1, 1972 Chem. Abs., **77**, 1972, p. 86701. d
7. Omang, S. H., Analyt. Chim. Acta., **63**, 1973, p. 247.
8. Kopp, J. F., Longbotton M. C. şi Lobring B. L., J. Amer. Water Works Ass., **64**, 1972, p. 20.
9. Hordynska, S., Bronislawa, B., Kazimiera, K., Rozycka D. şi Strycharska, M. Rocz. Panstw. Zakl. Hig., **20**, 1969, p. 391; Chem. Abs., **72**, 1970, p. 109989.
10. Melaiyandi, M., şi Bairetta, J. P. J. Ass. Off. Analyt. Chem., **55**, 1972, p. 951.
11. Lopez-Escobar, L. şi Hume, D. N., Analyt. Lett., **6**, 1973, p. 343.
12. Fitzgerald, W. F., şi Lyons, W. B., Nature, **242**, 1973, p. 452.
13. * * * Analytical Methods Committee, Analyst, **85**, 1960, p. 643.
14. Takeo O., şi Itsuo, M., Gifu Yakka Daigaku Kiyo Nr. 16, 122 1967; Chem. Abs., **68**, 1968, p. 18199 k.
15. D'itri, F. M., Bioassay Tech. Environ. Chem., **1973**, 3; Chem. Abs., **79**, 1973, p. 62246 z.
16. Jenne, E. A. şi Sanders., W. J. Water. Pollut. Contr. Fed., **45**, 1973, p. 1952.
17. Lepple, F. K., Report 1973, DEL—SG-8—73; Chem. Abs., **79**, 1973, p. 96598 f.
18. Maiumdar A. K., şi Bhowal, G., Analyt. Chim. Acta., **66**, 1973, p. 156.
19. Stulik K., şi Stulikova, M. Analyt. Lett., **6**, 1973, p. 441.
20. Zelenkov, V., şi Kosta, L., Talanta, **20**, 1973, p. 115.
21. Woidich, H., şi Pfaunhauser, W., Fresenius Z. Analyt, Chem., **261**, 1972, p. 31.
22. Westermark, T., şi Sjostrand, B., Advan. Activ. Anal., **2**, 1972, p. 57.
23. Briscoe, G. B., Cooksey, B. G., Ruzicka, Y. şi. Williams, M., Talanta, **14**, 1967, p. 1457.
24. Elly, C. T., J. Wat. Pollut. Controll Fed., **45**, 1973, p. 940.
25. Clarkson, T. W., şi Greenwood, M. R., Talanta, **15**,, 1968, p. 547.
26. Cresser, M. S., Analyt. Lett., **6**, 1973, p. 375.
27. Holzabecher, J. şi Ryan, D. E., Analyt. Chim. Acta, **64**, 1973, p. 333.
28. Thabet, S. K., Salibi, N. E., şi West, Ph.W., Analyt. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 572.
29. Kirkbright, G. F., West, T. S. şi Wilson, P. J., Analyst, **98**, 1973, p. 49.
30. Hatch, W. R. şi Ott, W. L., Analyst. Chem., **40**, 1968, p. 2085.
31. Harsanyi, E., Polos, L. şi Pungor, E., Analyt. Chem. Acta, **67**, 1973 p. 299.
32. Head, P. C., şi Nicholson, R. A., Analyst, **98**, 1973, p. 53.
33. Muscat, V. I. şi Vickers, T. J., Analyt. Chim. Acta, **57**, 1971, p. 23.
34. Robinson, J. W. şi Araktingi, Y. E., Analyt. Chim. Acta, **63**, 1973, p. 29.
35. D'Silva, A. P., şi Fassel, V. A., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 2115.
36. Kirkbright, G. F., Ward, A. F. şi West, T. S., Analyt. Chim. Acta, **64**, 1973, p. 353.
37. Harrison, W. W., şi Donohue, D. L., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 1741.
38. Yamamoto, D. şi Ikawa, N., Bull. Chem. Soc. Jap., **45**, 1972, p. 1405. Chem. Abs., **77**, 1972, p. 56139 j.
39. Zamega, Ph. şi Mushak, P., Analyt. Chim. Acta., **69**, 1974, p. 389.
40. Chan, Y. K. şi Saitoh, H., Int. J. Environ. Analyt. Chem., **3**, 1973, p. 133; F. P. Abramson, Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 28A, 35A.
41. Klisenko, M. A. şi Shmigdina, A. M., Gig. Sanit., **1974**, p. 64; Chem. Abs., 81, 1974, p. 54201 g.
42. Friberg, L. T. şi Jaroslav, J. V., Mercury in the environment, CRC Press, Cleveland Ohio, 1972.
43. D'Itri, F. M., The environmental Mercury Problem, CRC Press Cleveland, Ohio, 1972.
44. Williams, R. P., Brevet S.U.A. 3.769.205, 30 oct, 1973; Chem. Abs., **80**, 1974, p. 112289.
45. Kobayaschi, Y., Tanaka, A. şi Sugai, M., Bull. Fac. Eng., Yokohama Nat. Univ. **22**, 1973, p. 45; Chem. Abs., **80**, 1974, p. 30409 j.
46. Neda, K., Aoki, H. şi Ikeda, H., Japan Kokai, **72**, 1972, p 14.095. Chem. Abs., 79, 1973, p. 57451.
47. Wygasch, I. Ger, Offen, 2.102.039 27, iul. 1972; Chem. Abs., **77**, 1972, p. 154566.
48. Yukimori, T., Kabeyama, Y., Wada, H. şi Matsuo, K., Japan Kokai **72**, 27, 183,27 oct. 1972; Chem. Abs., **78**, 75564, 1973.
49. Coulter, M. O., Brevet englez., 1.336.084, 7 nov, 1973; Chem. Abs., **80**, 1974, p. 85222.
50. Fornoff, L. L., Brevet S.U.A., 3.793.806, 26 feb., 1974; Chem. Abs., **81**, 1974, p. 41056.
51. Ling, C., Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 1876.
52. Makabe, H., Kawashiyama, F. şi Kawasaki, K., Shimadzy Hyoron, 28, 71 1971; Chem. Abs., **76**, 41538 u, 1971.
53. Capuano, I. A., Brevet S.U.A. 3.713.776, 30 ian. 1973; Chem. Absb. **78**, 118936, y, 1973.
54. Makabe, H. şi Iskiji, T., Shimadzu Hyoron, **30**, 1973, p. 19; Chem. Abs., **81**, 1974, p. 96095 f.
55. Nerney, J. J. şi Buseck, P. R., Gold Bull, **6**, 1973, p. 106; Chem. Abs., **80**, 1974, p. 43654.

SCURTE COMUNICĂRI

DAMIAN AXENTE, MIHAI ABRUDEAN, AUREL BÂLDEA

Reactor pentru conversia catalitică a oxizilor de azot NO, NO_2, (N_2O_4) la apă, prin reacție cu hidrogen

În urma reacțiilor dintre oxizii de azot NO, NO_2, (N_2O_4) și hidrogen, catalizate în diferite sisteme eterogene [1—7] rezultă apă, azot și amoniac, conform reacțiilor:

$$NO + H_2 = H_2O + \frac{1}{2}N_2 \quad (1)$$

$$NO + 5/2H_2 = H_2O + NH_3 \quad (2)$$

$$NO_2 + 2H_2 = 2H_2O + \frac{1}{2}N_2 \quad (3)$$

$$NO_2 + 7/2H_2 = 2H_2O + NH_3 \quad (4)$$

Cercetările recente în acest domeniu au drept scop în primul rînd găsirea unor catalizatori eficienți pentru reducerea cu hidrogen, hidrocarburi, amoniac etc., a oxizilor de azot din gazele poluante care se elimină în atmosferă.

În această lucrare se studiază un reactor pentru conversia totală a oxizilor de azot NO, NO_2, (N_2O_4) la apă, prin reacție catalitică cu hidrogen pe catalizator bimetalic de Cr—Ni.

Partea experimentală

Schema reactorului de conversie și a instalației folosite este prezentată în figura 1. Amestecul de oxizi de azot necesar experiențelor a fost obținut prin reacția dintre acid azotic și bioxid de sulf [8].

Reactorul de conversie (*RC*) din figura 1, este confecționat din oțel V2A și are dimensiunile : lungime 650 mm, diametru interior ∅ 50 mm. În zona I de reacție, (fig. 1), reactorul este prevăzut în interior cu un cilindru (cartuș) din sită de oțel V2A de lungime 76 mm, cu umplutură Helipak [3] de secțiune triunghiulară, din crom-nichel, cu dimensiunile: 2,3×2,3×0,3 mm, iar în exterior are un cuptor cu rezistență, alimentat cu curent electric de la un autotransformator.

Zona II de reacție (figura 1) este formată dintr-un cilindru (cartuș) cu umplutură Helipak din oțel V2A, de dimensiunile: 2,3×2,3×0,2 mm de lungime 144 mm.

Temperatura din cele două zone de reacție este măsurată continuu cu ajutorul a două termocuple T_1, T_2, din platină, Pt—Rh, cuplate la un milivoltmetru inregistrator, tip E36A (6), etalonat pentru domeniul 0—1000°C.

Reactorul de conversie a fost alimentat cu amestec de oxizi de azot diluat cu azot elementar (în proporție de 2:1) și hidrogen; debitele au fost măsurate cu ajutorul debitmetrelor (D) (fig. 1). Produșii de reacție H_2O, NH_3, N_2, azotul și excesul de hidrogen, trec prin refrigerentul *R* răcit cu apă, iar amoniacul este reținut în absorberul *A* cu soluție titrată de acid sulfuric. Inițial temperatura zonei I de reacție a fost ridicată la 350°C cu ajutorul cuptorului C_1, iar temperatura zonei II de reacție la 500°C în curent de hidrogen (50 l/h). Apoi a fost admis treptat amestecul de oxizi de azot și azot, mărind debitul pînă la valoarea nominală. S-a mărit corespunzător și debitul de hidrogen, pînă la o valoare care reprezintă un exces față de cel necesar stoechiometric. După amorsarea reacției în zona I la 350°C, are loc creșterea temperaturii, datorită reacțiilor exoterme (1—4).

În urma stabilirii regimului termic în cele două zone ale reactorului de conversie, se determină cantitatea de apă și amoniac rezultată în urma reacțiilor (1—4).

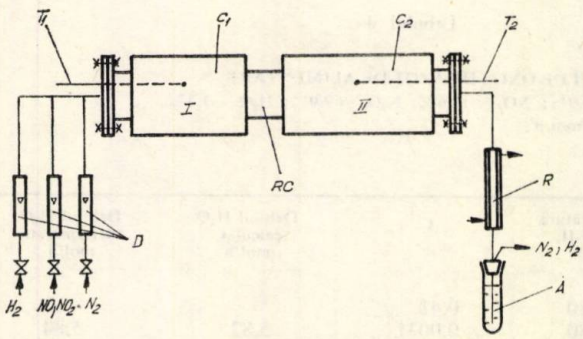


Fig. 1. Schema instalației pentru conversia oxizilor de azot la apă prin reacție cu hidrogen:

R.C. — reactor de conversie; *I, II* — cele două zone de reacție din reactorul de conversie; C_1, C_2 — cuptoare electrice; T_1, T_2 — termocuple Pt, Pt — Rh; *D* — debitmetre pentru gaze; *R* — refrigerent cu apă de canal; *A* — absorber cu soluție de acid sulfuric.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE OXIZI DE AZOT DE ALIMENTARE A REACTORULUI: NO = 92,1%; NO_2 = 4.5%; N_2O_4 = 1,4%; H_2O = 1,9%.
DEBIT NO, NO_2, N_2O_4 = 2,06 mol/h;
DEBIT N_2 = 1,03 mol/h;
DEBIT H_2 = 3,88 mol/h;

Temperatura zonei I, °C	Temperatura zonei II, °C	C, %	Debit H_2O calculat, mol/h	Debit H_2O determinat, mol/h
800	400	0,134		
810	580	0,145		
815	680	0,0965	2,23	2,28
810	780	0,0214		(val. medie)
810	830	0,00625		

Tabelul 2

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE OXIZI DE AZOT DE ALIMENTARE A REACTORULUI: NO = 92,1%; NO_2 = 4,5%; N_2O_4 = 1,4%; H_2O = 1,9%.
DEBIT NO, NO_2, N_2O_4 = 2,8 mol/h;
DEBIT N_2 = 1,4 mol/h;
DEBIT H_2 = 4,67 mol/h;

Temperatura zonei I, °C	Temperatura zonei II, °C	C %	Debit H_2O calculat, mol/h	Debit H_2O determinat, mol/h
815	480	3,2		
815	580	1,8		
815	680	0,504	3,05	3,01
815	780	0,0242		(val. medie)
815	840	0,0109		

Tabelul 3

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE OXIZI DE AZOT DE ALIMENTARE A REACTORULUI: NO = 77,9%; NO_2 = 11,6%; N_2O_4 = 9,0%; H_2O = 1,5%
DEBIT NO, NO_2, N_2O_4 = 3,6 mol/h;
DEBIT N_2 = 1,8 mol/h;
DEBIT H_2 = 6,92 mol/h;

Temperatura zonei I, °C	Temperatura zonei II, °C	C, %	Debit H_2O calculat, mol/h	Debit H_2O determinat, mol/h
820	680	0,348		
820	780	0,06	4,97	4,96
820	850	0,00415		(val. medie)

Tabelul 4

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE OXIZI DE AZOT DE ALIMENTARE A REACTORULUI: NO = 77,9%; NO_2 = 11,6%; N_2O_4 = 9,0%; H_2O = 1,5%.
DEBIT NO, NO_2, N_2O_4 = 4,2 mol/h;
DEBIT N_2 = 2,1 mol/h;
DEBIT H_2 = 8,95 mol/h;

Temperatura zonei I, °C	Temperatura zonei II, °C	C, %	Debitul H_2O calculat, mol/h	Debitul H_2O determinat, mol/h
870	680	0,42		
870	780	0,0031	5,82	5,84
870	840	0,000051		(val. medie)

Rezultate și discuții

Prin analiza cromatografică a amestecului gazos care părăsește reactorul și prin determinarea apei, s-a constatat că se realizează o conversie practic totală la apă și urme de amoniac a oxizilor de azot, atunci cînd temperatura zonei I de reacție este cuprinsă între 700 și 900°C (pentru condițiile experimentale utilizate în această lucrare).

În tabelele 1—4 sînt prezentate datele experimentale privind variația cantității de apă și de amoniac în funcție de debitul oxizilor de azot și de temperatura zonei II de reacție din reactor. În această zonă pe umplutura de oțel V2A are loc descompunerea termică a amoniacului, rezultat în prima parte a reactorului (zona I), conform reacției:

$$NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3/2H_2 \qquad (5)$$

Cantitatea de apă s-a determinat volumetric, iar amoniacul s-a reținut în soluție titrată de acid sulfuric (1—0,1 N), măsurîndu-se timpul de neutralizare în prezență de metiloranj. În debitul de apă calculat (tabelele 1—4), s-a introdus și cantitatea de apă conținută în amestecul gazos NO, NO_2, N_2O_4, N_2, de alimentare a reactorului de conversie. Conversia oxizilor de azot la amoniac, prezentată în tabele, s-a obținut astfel:

$$C = \frac{\text{Debit } NH_3}{\text{Debit } NO, NO_2, N_2O_4} \cdot 100 \qquad (6)$$

Nu sînt prezentate date experimentale pentru debite ale oxizilor de azot peste 4,2 mol/h, deoarece temperatura zonei I de reacție depășește valoarea de 950°C, condiție în care reactorul nu mai prezintă siguranță pentru funcționare îndelungată.

Din datele experimentale prezentate se pot trage următoarele concluzii cu privire la funcționarea unui reactor pentru conversia catalitică a oxizilor de azot la apă, prin reacție cu hidrogen.

1. Geometria reactorului și catalizatorul utilizat în zona I de reacție (umplutura Helipak crom — nichel) au permis realizarea unei conversii totale a oxizilor de azot la apă, cu mici cantități de amoniac.

2. Cantitatea de amoniac care părăsește reactorul de conversie scade odată cu creșterea temperaturii din zona II de reacție, pentru aceeași temperatură a zonei I de reacție.

3. Pentru toate experiențele prezentate s-a lucrat în atmosferă reducătoare de hidrogen. După circa 1000 ore de funcționare umplutura Helipak, crom — nichel din zona I și-a păstrat proprietățile mecanice, pe suprafața spirelor de sîrmă au apărut mici granule de metal observabile la microscop. Umplutura Helipak din oțel V2A din zona II de reacție nu a prezentat modificări importante, după același interval de timp.

4. S-a stabilit că raportul dintre debitele molare ale oxizilor de azot și hidrogen, pentru conversia totală la apă este în jur de 1 : 1,9, pentru condițiile experimentale prezentate în această lucrare.

Bibliografie

1. Ayen, R. J., și Peters, M. S., Ind. Eng. Chem. (Process Design and Development) **1**, 1962, p. 204.
2. Saxena, S. C. și Taylor, T. I., J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 1480.
3. Taylor, T. I., J. Chim. Phys. **60**, 1963, p. 156.
4. Ayen, R. J. și Amirnazmi, Ali., Ind. Eng. Chem. (Process Design and Development) **9**, 1970, p. 247.
5. Sourirajan, S. și Blumenthal, J. L. Internat. J. Air-Water Pollution, **5**, 1961, p. 24.
6. Anderson, H. C., Green, W. J. și Steele, D. R., Ind. Eng. Chem. **53**, 1961, p. 199.
7. Shelef, M., și Kummer, J. T., Chem. Eng. Progr. Symp. **67**, 1971, p. 74.
8. Axente, D., Rev. Chim. **20**, 1969, p. 592.

* * *

ALEXANDRU CONSTANTINESCU, AURELIA BURICATU

Efectul unor substanţe tensioactive asupra inhibitorilor de coroziune

În operaţiile de acidizare a sondelor pentru intensificarea producţiei de ţiţei şi de gaze se folosesc soluţii de acid clorhidric, care acţionează asupra stratului calcaros, mărind permeabilitatea spre gaura de sondă. În aceste soluţii acide se introduc inhibitori de coroziune pentru protecţia materialului tubular şi a pompelor. De asemenea, pentru a asigura pătrunderea acestei soluţii pe o distanţă cît mai mare în strat şi pentru creşterea eficienţei operaţiei, se mai adaugă şi alte substanţe cum sînt: substanţe tensioactive, moderatori de reacţie, compuşi de chelatizare etc. [1].

Pentru ca o substanţă să acţioneze ca inhibitor de coroziune este necesar ca aceasta să se adsoarbă pe suprafaţa metalică care trebuie protejată şi să micşoreze (sau să împiedice) viteza reacţiilor de coroziune sau chiar şi unele procese fizice (difuziune, adsorbţie) care au loc la limita de separaţie a două faze şi foarte rar trei faze.

Adsorbţia moleculelor organice cu efect de inhibare se poate produce electrostatic, prin chemisorbţie sau prin interacţiunea legăturilor orbitalilor π cu suprafaţa metalului [4]. Intensitatea şi modul de adsorbţie depind de structura moleculei organice, de compoziţia chimică a soluţiei corosive, de natura metalului şi de potenţialul electric la interfaţa metal-soluţie [2].

După adsorbţie, moleculele de inhibitori organici pot acţiona prin crearea unei bariere fizice, prin micşorarea reactivităţii metalului sau prin modificarea structurii dublului strat electric [3]. Substanţele tensioactive, datorită tendinţei de aglomerare la interfaţă, pot acţiona ca inhibitori sau pot influenţa eficienţa de protecţie a unor inhibitori existenţi. Această acţiune poate fi aditivă, de intensificare (sinergism) sau de slăbire (antagonism), care poate merge chiar pînă la dispariţia efectului de inhibare [5]. Pe această comportare specifică se bazează în final obţinerea inhibitorilor de coroziune, care sînt aproape totdeauna amestecuri de mai mulţi componenţi ce acţionează în sinergism.

Pentru stabilirea efectului pe care îl pot avea unele substanţe tensioactive ce se adaugă în soluţiile de acidizare a sondelor, s-au studiat în laborator două din produsele mai frecvent utilizate în industria extractivă de petrol şi anume: alcooli superiori polietoxilaţi şi săruri ale acizilor sulfonici obţinuţi din sulfonarea motorinelor asfaltoase. Primul este un produs tensioactiv neionic, iar cel de al doilea anionic. S-a cercetat influenţa pe care o au aceste produse asupra unor compuşi organici cunoscuţi ca avînd un efect de inhibare a coroziunii fierului în acid clorhidric, ca: aldehide, amine, acizi organici şi un inhibitor comercial apreciat ca avînd o eficienţă ridicată, care a fost notat cu I.O.

Metoda de experimentare

Determinările s-au efectuat la temperatura de 20°C prin măsurarea volumului de hidrogen degajat din reacţie. S-a utilizat pulbere de fier cu o puritate de 99,9% şi acid clorhidric p.a. avînd o concentraţie de 32%, care s-a diluat cu apă deionizată, pînă la concentraţia de 5% (1,45 N). Vitezele de coroziune s-au exprimat prin numărul de cm^3 de hidrogen degajaţi din reacţia de coroziune, raportaţi la timp. Volumul de hidrogen s-a citit cu o precizie de 0,05 cm^3. Pentru fiecare experimentare s-au folosit cîte 3 g pulbere de fier şi 250 cm^3 acid clorhidric de 5%.

Ca inhibitori s-au folosit următoarele substanţe: formaldehidă, anilină, diaminodifenil metan, acid benzoic, acid *p*-toluensulfonic şi un inhibitor comercial (notat convenţional I.O.). Formaldehida s-a adăugat sub formă de soluţie cu concentraţia de 25%. Concentraţiile inhibitorilor adăugaţi au fost funcţie de cantitatea minimă necesară pentru obţinerea unei eficienţe optime a produsului, iar în unele cazuri şi de solubilitatea în mediul experimentat.

Sărurile acizilor sulfonici folosite în aceste determinări sînt cele care se obţin din acizii rezultaţi de la sulfonarea motorinelor asfaltoase. Aceste săruri, sub forma unei soluţii de 50% în apă, sînt utilizate pe şantier sub denumirea de dezemulsionant D_5.

Rezultate experimentale

Pe baza valorilor vitezelor de coroziune măsurate după o oră şi prezentate în tabelul 1, rezultă că alcoolii superiori polietoxilaţi sau sărurile acizilor sulfonici, introduşi separat sau împreună în soluţia de acid clorhidric, acţionează ca inhibitori de coroziune; aceeaşi acţiune se constată şi în prezenţa altor inhibitori. Efectul asupra acţiunii de protecţie este mai pronunţat în prezenţa compuşilor cu eficienţă de inhibare mai slabă (formaldehidă, diaminodifenil-metan, acid *p*-toluensulfonic). În cele mai multe cazuri eficienţa de protecţie este mai bună în prezenţa produsului tensioactiv neionic, decît în prezenţa acizilor sulfonici. Numai în două cazuri, respectiv pentru diaminodifenil metan şi acid benzoic, efectul mai favorabil se obţine cu sărurile acizilor sulfonici. Pentru inhibitorul comercial I.O. acţiunea produsului tensioactiv neionic este foarte slabă, iar în prezenţa sulfonaţilor se observă o acţiune pronunţată de frînare a eficienţei de inhibare (efect antagonic). Introducerea simultană a celor două substanţe tensioactive, nu are nici o acţiune asupra efectului de protecţie a inhibitorului I.O.

Vitezele de coroziune trecute în tabelul 1 sînt cele obţinute după un interval de o oră. Reprezentarea grafică a volumelor de gaze degajate în prezenţa substanţelor pure, folosite ca inhibitori au forma unor drepte ale căror pante sînt apropiate, în schimb, în cazul inhibitorului I.O. se obţine o pantă mult mai mică. Pentru acest produs, prin adăugarea substanţelor tensioactive cercetate, rezultă însă o serie de curbe, curba cea mai pronunţată fiind în prezenţa sulfonaţilor. În figura 1 sînt prezentate variaţiile volumelor de gaze degajate prin reacţie în funcţie de timp pentru anilină şi inhibitorul I.O. Observaţia cea mai importantă care rezultă din compararea graficelor obţinute, o constituie faptul că în cazul inhibitorului I.O. eficienţa de protecţie în prezenţa substanţelor tensioactive scade foarte mult şi în special cu acizii sulfonici. Diferenţierea este însă de mică impor-

Tabelul 1

VITEZE DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIE DE 5% HCl CU DIFERIȚI INHIBITORI

Nr. crt.	Inhibitor, conc. %	Alcooli polietoxilați, %	Acizi sulfonici, %	Gaze degajate din recție cm³/h
1	Martor	—	—	100,64
		0,5	—	17,52
		—	0,5	28,36
		0,5	0,5	11,03
2	Formaldehidă, 0,25%	—	—	32,28
		0,5	—	5,52
		—	0,5	20,56
		0,	0,5	9,13
3	Anilină, 0,5%	—5	—	17,55
		0,5	—	11,53
		—	0,5	13,88
		0,5	0,5	9,12
4	Diaminodifenilmetan, 0,2%	—	—	28,02
		0,5	—	8,07
		—	0,5	6,04
		0,5	0,5	5,11
5	Acid benzoic, 0,2%	—	—	35,64
		0,5	—	24,53
		—	0,5	16,03
		0,5	0,5	11,51
6	Acid *p*-toluensulfonic, 0,2%	—	—	77,72
		0,5	—	14,34
		—	0,5	19,95
		0,5	0,5	15,04
7	Inhibitor organic I.O., 0,1%	—	—	4,03
		0,5	—	3,52
		—	0,5	12,12
		0,5	0,5	4,07

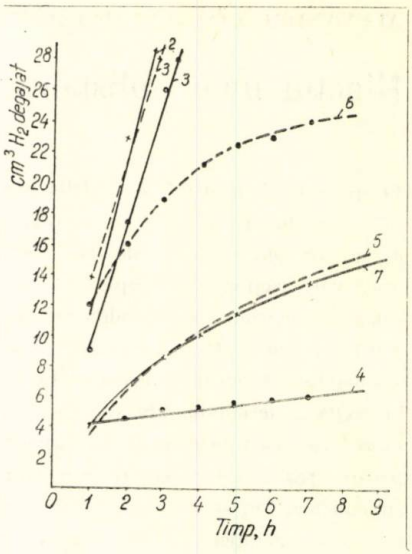


Fig. 1. Variația volumelor de gaze degajate din reacție, în funcție de timp, pentru o soluție de 5% HCl cu inhibitori și substanțe tensioactive (alcoolii superiori polietoxilați s-au notat ASP, iar sulfonații cu D_5).

1 — anilină 0,5%; *2* — anilină 0,5% + ASP 0,5%; *3* — anilină 0,5% + D_5 0,5%; *4* — anilină 0,5% + + ASP 0,5% + D_5 0,5%; *5* — inhibitor I.O. 0,1%; *6* — inhibitor I.O. 0,1% + ASP 0,5%; *7* — inhibitor I.O. 0,1% + D_5 0,5%.

tanță, dacă comparația se face numai după un interval de o oră. De aceea, timpul de experimentare pentru determinarea acțiunii unor substanțe tensioactive asupra inhibitorilor de coroziune, trebuie să fie mai mare de o oră.

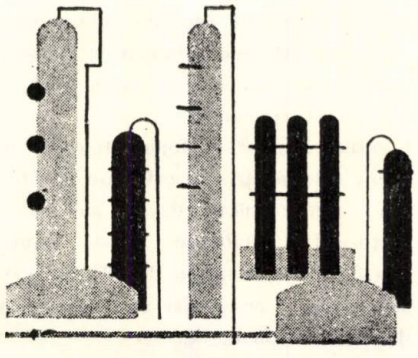
Concluzii

Adăugarea unor substanțe tensioactive în soluțiile de acid utilizate pentru stimularea sondelor în prezența unor inhibitori de coroziune poate modifica eficacitatea acestora. De aceea se va determina în laborator modul de acțiune al unor astfel de substanțe înainte de a fi utilizate pe șantier. Aceste determinări vor trebui însă efectuate în condiții apropiate de cele reale și în primul rînd se vor executa cu epruvete din oțelul folosit la confecționarea țevilor de extracție deoarece eficiența de inhibare în prezența pulberilor de fier poate fi diferită de aceea determinată pe oțel.

Bibliografie

1. Pușcariu, A. Petrol și Gaze, **IX**, nr. 1. 1958, p. 20.
2. Machu, W. C.R. Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Carrosion, Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez. V, Suppl. nr. 3, 1961, p. 99.
3. Akstinat, M. H. Verkstoffe und Korrosion, **21**, nr. 4, 1958, p. 273.
4. Putilova, N. I., Balezin, A. S., Baranic, P. V. Inhibitori pentru combaterea coroziunii, Himiceskoi Literatur, Moscova, 1958.
5. Drimuș, I., Adamache, I., Ludoșan, Eug., Inhibitori de coroziune. Ed. tehnică, București, 1968.
6. Coulter, A. W., Smithey, C. M. Rapid Screening Test Developed to Find Hydrochloric Acid Inhibitors for High Temperature Service, Materials Protection, **8**, nr. 3, 1969, p. 37.

* * *



Metode de optimizare. III*

2. Metode de optimizare multidimensionale

Problemele de optimizare care apar în domeniul ingineriei chimice conduc adesea la funcții-scop neliniare de cîteva variabile (parametri). Pentru rezolvarea acestor probleme au fost elaborate numeroase procedee de optimizare. Cele mai simple dintre acestea vor fi prezentate în continuare. Ele constituie, de obicei, dezvoltări ale metodelor de optimizare unidimensionale. Pentru a face expunerea mai clară, s-au luat în considerare probleme cu $n = 2$ dimensiuni, deoarece în acest caz reprezentările grafice sînt ușor de urmărit.

După cum se poate vedea în figura 10, o funcție-scop bidimensională $F(x_1, x_2)$ reprezintă în spațiul tridimensional $(x_1, x_2, F(x_1, x_2))$ o suprafață numită suprafață de răspuns. Ea poate fi redată în planul $x_1 x_2$ prin proiecția curbelor de nivel $F(x_1, x_2) = \text{const.}$, la fel cum se reprezintă formele de relief pe o hartă. În literatură se utilizează pentru o descriere mai clară termenii «albie», «creastă», «vale». Aceste noțiuni, folosite în mod uzual în spațiul tridimensional, au fost extinse și pentru descrierea funcțiilor-scop care depind de mai mult de două variabile.

Diferitele procedee de explorare în spațiul n — dimensional al variabilelor se deosebesc între ele prin:

— alegerea direcției de explorare (unidimensională) susceptibilă să conducă la optim;

— mărimea pasului cu care se avansează pe această direcție.

Toate metodele au, însă, următoarele elemente comune:

— stabilirea unui punct de start;

— parcurgerea unui ciclu de iterare în timpul explorării spațiului variabilelor;

— întreruperea explorării la îndeplinirea unei condiții (criteriu) care se verifică în fiecare iterație (precizia determinării optimului).

În cazul funcțiilor-scop multidimensionale se utilizează, de regulă, scrierea matriceală, care permite o privire de ansamblu asupra caracteristicilor diverselor metode de optimizare. Astfel, pentru cazul general al funcției scop $F(\mathbf{x})$ de n variabile $x_1, x_2, \ldots x_n$, se utilizează pentru vectorul coloană al variabilelor, prima și a doua derivată, următoarele reprezentări:

$$\mathbf{x} = [x_1 \; x_2, \ldots, x_n] \tag{51}$$

$$F'(\mathbf{x}) = \left[\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \ldots, \frac{\partial F}{\partial x_n}\right] \tag{52}$$

$$F''(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & & & \\ \frac{\partial^2 F}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 F}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \tag{53}$$

Derivata întîi a funcției-scop în punctul $\mathbf{x}$ este vectorul $F'(\mathbf{x})$, numit și gradient, care indică direcția celei mai rapide modificări a valorii funcției-scop începînd din punctul $\mathbf{x}$. După cum se poate observa în figura 10, $F'(\mathbf{x})$ este perpendicular pe curba de nivel $F(\mathbf{x}) = \text{const.}$ Cu $\mathbf{x}^{(1)}$ s-a notat punctul de start, iar cu $\mathbf{x}^*$ optimul. Alte notații care se vor folosi în continuare sînt: e_j pentru vectorii unitate ai axelor de coordonate și v_j pentru direcțiile de explorare, j fiind indicele pentru procesul de calcul în cadrul unui ciclu de iterații; (i) este numărul de iterații.

În tabelul 5 se dă o clasificare a metodelor de optimizare multidimensionale, care se mai numesc în literatură, cu termenul din limba engleză, «metode Hill-Climbing».

La metodele de explorare este nevoie să se cunoască doar funcția scop $F(\mathbf{x})$, în timp ce metodele de gradient necesită în plus prima derivată $F'(\mathbf{x})$, iar metodele Newton și a doua derivată $F''(\mathbf{x})$. În unele dintre aceste metode se ajunge de la punctul $\mathbf{x}^{(i)}$ la punctul următor, mai bun, $\mathbf{x}^{(i+1)}$, prin explorări de-a lungul unor drepte de tipul $\mathbf{x}_j + \lambda_j \cdot v_j$ $(j = 1, \ldots, n)$ sau $\mathbf{x}^{(i)} + \lambda_i \mathbf{v}^{(i)}$ în care scalarii λ indică distanța pe care se avansează pe direcția explorată în unități de (v_j), respectiv $(\mathbf{v}^{(i)})$. Valorile λ^* se determină de-a lungul acestor drepte astfel încît funcția $F(x_j + \lambda_j^* v_j)$, respectiv $F(\mathbf{x}^{(i)} + \lambda_i^* \mathbf{v}^{(i)})$ să aibă un extrem — minim sau maxim după cum se rezolvă o problemă de optimizare de minim, respectiv de maxim. În alte metode un punct mai bun se obține printr-o explorare a suprafeței de răspuns după o anumită schemă, cu o mărime de pas variabilă, care se poate adapta oricînd suprafeței de răspuns.

Cea mai simplă metodă de explorare este variația succesivă a variabilelor, iar cea mai simplă metodă de gradient este metoda pantei maxime. Aceste metode, care vor fi descrise în continuare, sînt folosite în prezent numai sub forma unor metode îmbunătățite. Majoritatea metodelor îmbunătățite combină principiile celor trei metode prezentate în tabelul 5.

În continuare se descrie modul de lucru al primelor două metode simple, urmînd ca ultimul articol al acestui ciclu să prezinte rezolvarea unei probleme de inginerie chimică prin ambele metode.

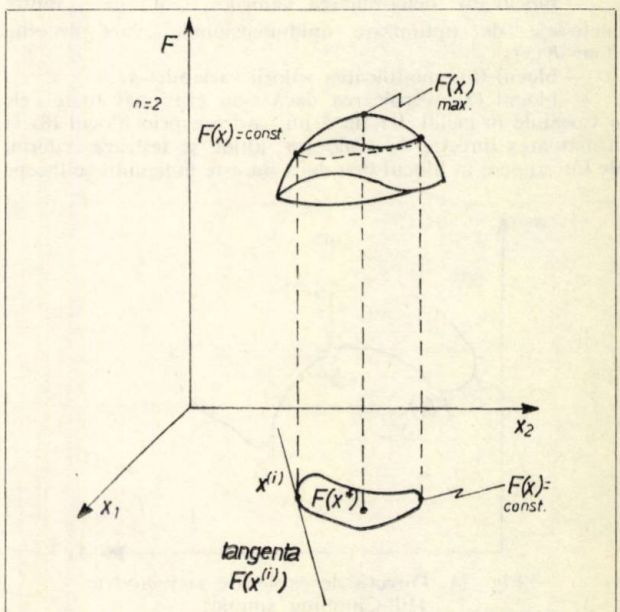


Fig. 10. Exemplu de funcție-scop bidimensională.

* Nota II a apărut în Revista de chimie 27, nr. 6, 1976

Tabelul 5

METODE DE OPTIMIZARE MULTIDIMENSIONALE

Metode	Mărimi necesare	Denumiri	Relaţii de recurenţă*
de explorare (directă)	$F(\mathbf{x})$	variaţia succesivă a variabilelor **	$\mathbf{x}^{(i+1)} = \mathbf{x}^{(i)} + \sum_{j=1}^{n} \lambda_j^* \cdot e_j$
de gradient directă)	$F(\mathbf{x})$ $F'(\mathbf{x})$	panta maximă **	$\mathbf{x}^{(i+1)} = \mathbf{x}^{(i)} - \lambda_i^* \cdot F'(\mathbf{x}^{(i)})$
Newton (indirectă)	$F(\mathbf{x})$ $F'(\mathbf{x})$, $F''(\mathbf{x})$	Newton-Raphson	$\mathbf{x}^{(i+1)} = \mathbf{x}^{(i)} - F'(\mathbf{x}^{(i)})/F''(\mathbf{x}^{(i)})$

* Pentru probleme de minim; la cele de maxim de regulă se schimbă semnul
** Aceste metode se descriu în continuare

2.1. *Variaţia succesivă a variabilelor*

În această metodă se modifică variabilele $x_1, x_2 \ldots, x_n$ consecutiv pînă cînd se găseşte extremul funcţiei-scop. Direcţiile de explorare v_j coincid cu axele de coordonate, adică $v_j = e_j$. În cazul $n = 2$ se porneşte dintr-un punct de start $\mathbf{x}^{(1)}$ modificînd pe λ_1 pînă cînd $F(\mathbf{x})$ atinge extremul. În continuare se modifică λ_2 pînă cînd $F(\mathbf{x})$ atinge din nou extremul. La sfîrşitul acestui prim ciclu se obţine o valoare curentă mai bună $\mathbf{x}^{(2)}$. În ciclul următor se modifică din nou λ_1 şi λ_2, parcurgîndu-se, deci, în fiecare ciclu excuaţia:

$$x_{j+1} = x_j + \lambda_j^* e_j \qquad j = 1, \ldots, n \tag{54}$$

j fiind dimensiunea problemei (se începe cu 1 la fiecare ciclu (i)).

În figura 11 sînt prezentate direcţiile de explorare, iar în figura 12 schema logică pentru metoda variaţiei succesive a variabilelor:

— blocul (1): citirea datelor de intrare (număr de variabile, coeficienţii funcţiei-scop, punctul de start şi natura problemei);

— blocul (2): iniţializarea contorului pentru ciclurile de iteraţie;

— blocul (3): iniţializarea contorului pentru variabile în cadrul fiecărui ciclu de iteraţie;

— blocul (4): atribuirea către variabila x_j a valorii curente din vectorul $\mathbf{x}^{(i)}$;

— blocul (5): determinarea valorii λ_j^* cu una dintre metodele de optimizare unidimensionale care necesită doar $F(x)$;

— blocul (6): modificarea valorii variabilei x_j;

— blocul (7): verificarea dacă s-au examinat toate cele n variabile în ciclul (i); dacă nu, se trece prin blocul (8) la următoarea direcţie de explorare; altfel, se testează criteriul de întrerupere în blocul (9); dacă nu este îndeplinit se începe

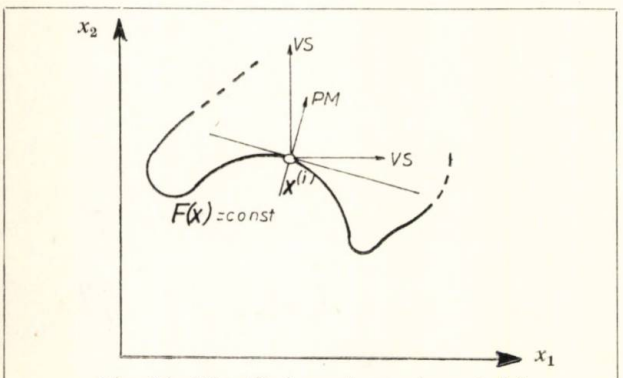


Fig. 11. Direcţii de explorare la metodele Hill-Climbing simple:
(VS — variaţia succesivă a variabilelor; PM — panta maximă)

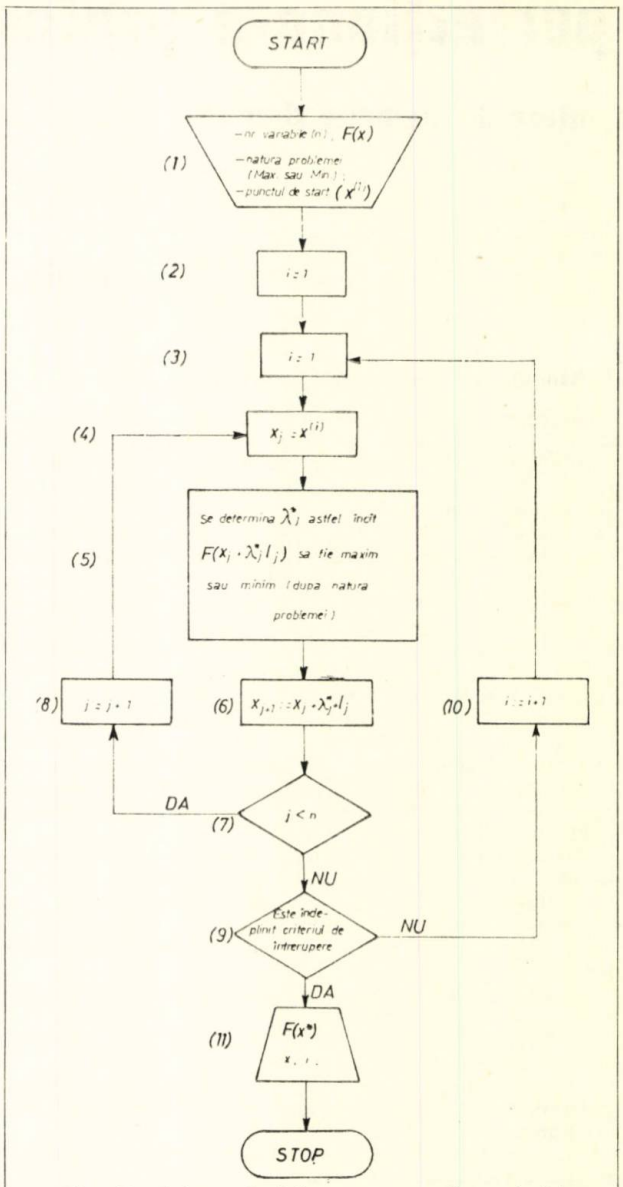


Fig. 12. Schema logică pentru metoda variaţiei succesive a variabilelor.

următorul ciclu de iteraţie, blocul (10), pornind iarăşi cu prima variabilă, blocul (3); în caz că este îndeplinit se trece la blocul (11);

— blocul (11): extragerea rezultatelor (valoarea extremului funcţiei-scop, vectorul variabilelor în acest extrem şi numărul de cicluri parcurse — dacă interesează).

În figura 13 este prezentat modul de lucru pentru această metodă în cazul unei funcţii-scop elipsă:

$$F(x) = (x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{a}(x_1 + x_2 - b)^2 \tag{55}$$

Plecînd din punctul de start $x_{VS}^{(1)}$ se ajunge după două modificări pe direcţiile axelor de coordonate în punctul $x_{VS}^{(2)}$, după alte două în $x_{VS}^{(3)}$, ş.a.m.d.

2.2. *Metoda pantei maxime*

Dezavantajul metodei variaţiei succesive a variabilelor constă în stabilirea direcţiilor de explorare de-a lungul axelor sistemului de coordonate: se poate întîmpla ca determinarea extremului pe o astfel de direcţie să fie foarte dificilă, din cauza unei variaţii foarte mici a funcţiei-scop.

Metoda celei mai mari pante încearcă să înlăture această deficienţă efectuînd explorarea în direcţia gradientului

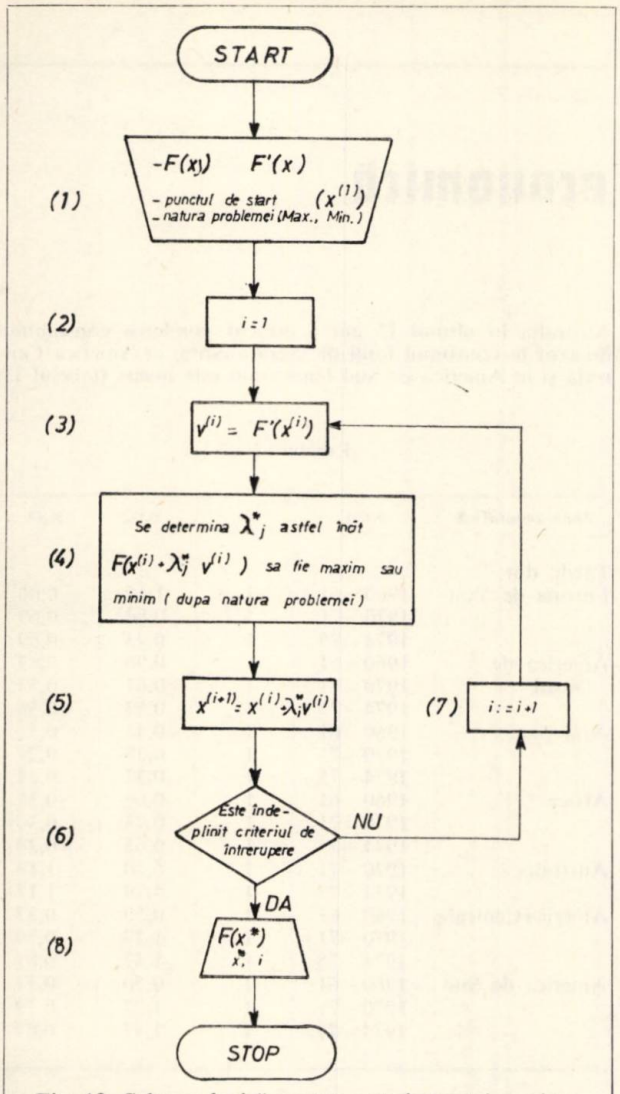


Fig. 13. Schema logică pentru metoda pantei maxime.

$F'(\mathbf{x}^{(i)})$, după cum se poate observa în figura 11. Ecuația parcursă în fiecare ciclu de iterare este:

$$\mathbf{x}^{(i+1)} = \mathbf{x}^{(i)} - \lambda_j^* F'(\mathbf{x}^{(i)}) \qquad (56)$$

În figura 13 este prezentată schema logică pentru metoda pantei maxime:

— blocul (1): citirea datelor de intrare (număr de variabile, coeficienții funcției-scop și ai primei derivate a acesteia, punctul de start și natura problemei);

— blocul (2): inițializarea contorului pentru ciclurile de iterație;

— blocul (3): atribuirea către componentele vectorului direcțiilor de explorare $\mathbf{v}^{(i)}$ a valorilor derivatelor parțiale $F'(\mathbf{x}^{(i)})$;

— blocul (4): determinarea valorii λ_i^* cu metode unidimensionale de optimizare aplicate (succesiv) pe cele n direcții (se recomandă folosirea metodelor de gradient);

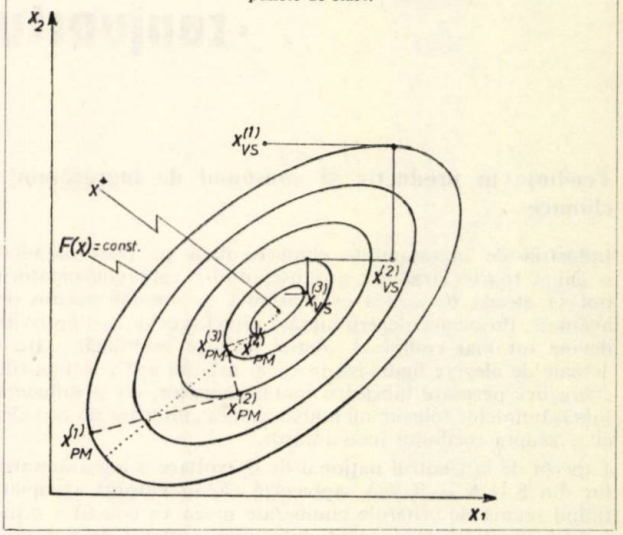
— blocul (5): modificarea valorilor componentelor vectorului variabilelor $\mathbf{x}^{(i)}$;

— blocul (6): testarea criteriului de întrerupere; dacă nu este îndeplinit se trece la stabilirea noilor direcții de explorare prin blocul (7); altfel, se trece la blocul (8);

— blocul (8): extragerea rezultatelor (valoarea optimului funcției-scop, valorile variabilelor în acest punct și, dacă interesează, numărul de cicluri parcurse).

În figura 14 este prezentat modul de lucru pentru această metodă în cazul funcției-scop elipsă din ecuația (55): plecînd din punctul de start $\mathbf{x}_{PM}^{(1)}$, se ajunge în punctul $\mathbf{x}_{PM}^{(2)}$, apoi $\mathbf{x}_{PM}^{(3)}$, ș.a.m.d. Linia de pantă maximă a fost reprezentată punctat.

Fig. 14. Exemplificarea modului de lucru al celor două metode pentru funcția-scop din ecuația (55):
$\mathbf{x}_{VS}^{(i)}$ — punctele de lucru în metoda variației succesive la variabilelor; $\mathbf{x}_{PM}^{(i)}$ — punctele de lucru în metoda pantei maxime; $\mathbf{x}^{(i)}$ — puncte de start.



Atît în cazul metodei variației succesive a variabilelor, cît și în cazul metodei pantei maxime, direcțiile de explorare sînt perpendiculare, iar pe o direcție se înaintează pînă ce dreapta respectivă este tangentă la o linie de nivel.

★

Avantajele și dezavantajele principiilor de optimizare aplicate la aceste metode multidimensionale simple se pot sintetiza astfel:

— ambele metode descrise ajung foarte aproape de minim printr-un număr relativ mic de iterații;

— ele nu utilizează însă pentru pasul de explorare următor nici o informație din explorarea precedentă; aceasta are drept urmare faptul că viteza de apropiere de optim a punctului de explorare depinde de alegerea mai mult sau mai puțin întîmplătoare a punctului de start $\mathbf{x}^{(1)}$;

— dacă pasul minim de explorare (e_j sau v_j) este prea mare, metodele variației succesive a variabilelor și a pantei maxime intră în oscilații în zona minimului și nu au succes;

— pentru funcțiile-scop care prezintă „văi" înguste și lungi metodele lucrează încet;

— metoda Newton — Raphson (doar amintită în tabelul 5) compensează dezavantajele celorlalte două metode, deoarece posedă libertatea de a alege atît direcția de înaintare, cît și mărimea pasului; în zona optimului are o convergență foarte bună; totuși, timpul de lucru este mare datorită faptului că în fiecare punct de explorare $\mathbf{x}^{(i)}$ trebuie calculate: vectorul n — dimensional $F'(\mathbf{x}^{(i)})$ și matricea patrată $n \times n$ $F''(\mathbf{x}^{(i)})$.

În concluzie, un procedeu de optimizare care duce sigur la rezultat trebuie să permită:

— adaptarea direcțiilor de explorare la conturul funcției-scop;

— obținerea unei viteze de convergență mari printr-un algoritm simplu, atît în zona optimului, cît și la distanță de acesta.

Aceste deziderate pot fi îndeplinite numai dacă la stabilirea direcției noi de explorare și a mărimii pasului se folosesc informațiile obținute în interațiile anterioare. Desigur, există întotdeauna un risc de extrapolare, dar acesta este mult mai mic în acest caz.

Bibliografiie

1. Kafarov, V., „Methodes cybernetiques dans la technologie chimique" Editions Mir, Moscou, 1974.
2. Hoffmann, U. și Hofmann, H. „Einführung in die Optimierung", Verlag Chémie, Weinheim, 1971.

C. V. RADU

Institutul politehnic — București
Facultatea de inginerie chimică
Catedra Organizare și conducere industrială

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în producția și consumul de îngrășăminte chimice

Industria de îngrășăminte chimice oferă pe plan mondial o gamă foarte largă de produse, dintre care consumatorii pot să aleagă pe acelea care asigură un număr maxim de avantaje. Problema alegerii îngrășămintelor celor mai potrivite devine tot mai complexă. Astfel, printre multiplele criterii actuale de alegere figurează în egală măsură atît consumurile energetice necesare fabricării îngrășămintelor, cît și influența îngrășămintelor folosite nu numai asupra culturilor de cereale, ci și asupra mediului înconjurător.

Experții de la Centrul național de dezvoltare a îngrășămintelor din S.U.A. — T.V.A. apreciază că, în viitorul apropiat, ținînd seamă de criteriile enumerate ureea va constitui principalul îngrășămînt cu azot, înlocuind azotatul de amoniu. Instalațiile existente de azotat de amoniu și, implicit, de acid azotic vor continua să fie utilizate pentru fabricarea unor soluții de uree, — azotat de amoniu care vor fi de asemenea, folosite ca sursă de azot.

Din punct de vedere economic, costurile de producție ale ureei sînt comparabile cu cele ale azotatului de amoniu, dar din punctul de vedere al manipulării și distribuirii există diferențe care pledează în favoarea extinderii utilizării ureei. Aceasta nu este nici atît de ușor combustibilă, nici potențial explozivă ca azotatul de amoniu, fapt pentru care costul transportului este mai redus. Astfel, în S.U.A., ureea poate fi transportată pe căile navigabile interioare, dar azotatul de amoniu nu.

Mai trebuie adăugat faptul că în fabricarea ureei nu se degajă noxe în mediul înconjurător, ceea ce nu se poate susține despre fabricarea azotatului de amoniu și a acidului azotic, necesar acestuia.

Pe măsura extinderii proceselor de granulare a ureei, aceasta se va putea manipula în vrac în condiții mai avantajoase decît azotatul de amoniu, care este higroscopic. Prin acoperirea granulelor de uree cu o peliculă de sulf se obține o valorificare superioară a azotului încorporat în sol, cu pierderi mai mici decît în cazul azotatului de amoniu.

Tehnologiile noi de fabricare a îngrășămintelor de tipul uree — fosfat de amoniu permit obținerea unor produse foarte concentrate, de tipul 28—28—0 sau 36—18—0 care pot înlocui cu succes fosfatul monoamoniacal sau diamoniacal.

Un alt îngrășămînt mai nou, și anume uree-sulfat de amoniu, care permite obținerea unor produse cu un conținut în substanțe active de 34—0—0—10S sau de 40—0—0—4S, constituie o cale de reducere a poluării provocate de sulfatul de amoniu rezultat ca subprodus și este indicat a fi utilizat în solurile în care există lipsă de sulf.

Din examinarea consumului mondial de îngrășăminte în ultimii 15 ani se constată o tendință de modificare a raportului dintre cele trei elemente nutritive, în favoarea creșterii ponderii îngrășămintelor cu azot, și anume:

Anul	N	P_2O_5	K_2O
1960—61	1	0,95	0,79
1970—71	1	0,67	0,53
1974—75	1	0,62	0,53

Pe zone geografice situația este diferită, în sensul că în timp ce în Europa, în America de Nord, în Asia, în Africa și în Australia în ultimii 15 ani a crescut ponderea consumului de azot în consumul total de îngrășăminte, în America Centrală și în America de Sud fenomenul este invers (tabelul 1):

Tabelul 1

Zona geografică	Anul	N	P_2O_5	K_2O
Țările din Europa de Vest	1960—61	1	1,15	0,06
	1970—71	1	0,84	0,69
	1974—75	1	0,73	0,69
America de Nord	1960—61	1	0,96	0,82
	1970—71	1	0,61	0,53
	1974—75	1	0,53	0,56
Asia	1960—61	1	0,41	0,32
	1970—71	1	0,38	0,21
	1974—75	1	0,37	0,24
Africa	1960—61	1	0,66	0,34
	1970—71	1	0,73	0,30
	1974—75	1	0,65	0,28
Australia	1970—71	1	6,30	1,18
	1974—75	1	4,79	1,17
America Centrală	1960—61	1	0,50	0,57
	1970—71	1	1,27	0,79
	1974—75	1	1,47	0,87
America de Sud	1960—61	1	0,50	0,57
	1970—71	1	1,27	0,79
	1974—75	1	1,47	0,87

Previziuni cu privire la dezvoltarea industriei petrochimice în țările vest-europene

Un studiu privind evoluția producției, a consumului și a capacităților instalate pentru principalele produse petrochimice pe perioada 1969—1975 și previziunile pentru perioada 1976—1979, elaborat de experți ai Pieței Comune, a permis să se desprindă următoarele concluzii pe ansamblul țărilor membre ale Pieței Comune :

— pentru etilenă, în perioada 1975—1979 vor spori atît capacitatea de producție instalată, cît și producția efectivă, astfel încît disponibilul va crește de la 190 000 t în 1975, la 630 000 t în 1979;

— în cazul propilenei al cărei consum va crește într-un ritm mai accelerat decît cel al etilenei, se prevede ca în anul 1979, în țările Pieței Comune, unde în 1975 exista un excedent de producție de 185 000 t să fie necesar un import de 473 000 t;

— pentru butadienă, capacitatea de producție instalată și producția vor crește în mai mare măsură decît consumul, ceea ce va face ca excedentul de producție să crească de la 289 000 t în 1975, la 450 000 t în 1979.

— în ceea ce privește benzenul, deficitul de 50 000 t din anul 1975, va fi lichidat la nivelul anului 1979. Întrucît atît capacitatea de producție, cît și producția se vor dezvolta în mai mare măsură decît consumul, se va crea un disponibil de export de 209 000 t în anul 1979.

Pe țări, dinamica evoluției principalelor produse petrochimice este redată în tabelul 1 (mii t/an).

Tabelul 1

Țara/produs	1975			1979		
	Capacitatea	Producție	Consum	Capacitatea	Producție	Consum
R. F. Germania						
Etilenă	3610	2100	2130	4360	3400	3220
Propilenă	1900	1100	1400	2480	1850	2450
Butadienă	600	320	190	670	520	330
Benzen	1340	740	770	1680	1570	1540
Franța						
Etilenă	1870	1250	1200	2470	2200	2200
Propilenă	1060	640	550	1370	1100	1050
Butadienă	290	180	200	340	320	390
Benzen	580	300	476	940	750	860
Belgia, Olanda, Luxemburg						
Etilenă	2670	1820	1650	3180	3010	2820
Propilenă	1440	890	510	1690	1590	1350
Butadienă	490	319	150	530	470	210
Benzen	1300	650	800	1650	1340	1690
Italia						
Etilenă	1750	1100	1090	2700	1950	1930
Propilenă	1040	660	650	1560	1150	1150
Butadienă	250	160	170	380	280	280
Benzen	1000	650	580	1200	1000	950
Anglia						
Etilenă	1530	990	1000	2060	1890	1650
Propilenă	930	620	615	1180	1110	1273
Butadienă	300	150	130	380	320	250
Benzen	1440	760	514	1870	1720	1131

Din examinarea tabelului se mai desprind următoarele aspecte:

Gradul de utilizare a capacităților de producție ale instalațiilor de piroliză în anul 1975, în țările vest-europene, a fost următorul:

R. F. Germania	58%
Franța	57%
Belgia, Olanda, Luxemburg	68%
Italia	63%
Anglia	65%

iar cel prevăzut a se atinge în anul 1979 este următorul:

R. F. Germania	78%
Franța	89%
Belgia, Olanda, Luxemburg	88%
Italia	72%
Anglia	81%

Trebuie, de asemenea, remarcat faptul că, în comparație cu capacitățile instalațiilor de piroliză existente în anul 1975, creșterea capacităților pînă în anul 1979 va fi de 21% în R. F. Germania, de 33% în Franța, de 19% în Belgia, Olanda, Luxemburg de 53%, în Italia și de 36% în Anglia, ordinea țărilor din punctul de vedere a capacităților al mărimii instalațiilor de piroliză fiind: Anglia, Franța, Italia, Belgia, Olanda, Luxemburg și R. F. Germania, care ocupă și în prezent primul loc.

În ceea ce privește instalațiile de separare a hidrocarburilor aromatice, gradul lor de utilizare se reflectă în evoluția raportului dintre capacitatea și producția benzenului, și anume:

	1975,%	1979,%
R. F. Germania	55	93
Franța	51,5	79
Belgia, Olanda, Luxemburg	50	81
Italia	65	84
Anglia	51	92

Cea mai mare capacitate de producție de aromatice din țările vest-europene se află în Anglia. Locul al doilea este ocupat de R. F. Germania și Belgia—Olanda—Luxemburg după care urmează Italia; Franța se situează pe ultimul loc. În comparație cu capacitățile de producție existente la sfîrșitul anului 1975, creșterea capacităților pînă în anul 1979 va fi de 18% în R. F. Germania, de 43% în Franța, de 25% în țările din Benelux, de 20% în Italia și de 32% în Anglia. În ceea ce privește butadiena, în anul 1979, față de 1975, gradul de utilizare a capacităților de producție va fi următorul:

	1975,%	1979,%
R. F. Germania	54	78
Franța	62	94
Belgia, Olanda, Luxemburg	65	88
Italia	64	74
Anglia	50	85

În comparație cu capacitățile de producție existente în anul 1975, în anul 1979 se vor înregistra următoarele creșteri: în R. F. Germania cu 12%, în Franța — cu 16%, în Benelux — cu 8%, în Italia — cu 53% și în Anglia — cu 36%. Dintre țările membre ale Pieței Comune, cel mai mare producător de butadienă este R. F. Germania, urmată de țările din Benelux. Pe locul trei se situează Italia și Anglia, iar pe locul al patrulea — Franța.

Din situațiile de prognoză publicate cu privire la evoluția industriei petrochimice în țările membre ale Pieței Comune se mai desprind și alte aspecte, și anume:

Capacitatea de producție a toluenului pe ansamblul țărilor membre menționate a atins în anul 1975 3 489 mii t, iar producția a atins numai 670 mii t, ceea ce indică un grad de utilizare a capacităților existente de 19,4%. Consumul de toluen al acestor țări nu a depășit, însă, 710 mii t. Pentru anul 1979 se prevede o creștere a capacității de producție la 3 885 mii t și o creștere a producției la 1 290 mii t, situație în care gradul de utilizare a instalațiilor va crește la 33%. Consumul prevăzut pentru 1979 este similar cu producția.

Dintre xileni, numai doi izomeri prezintă interes industrial și economic, și anume, ortoxilenul pentru anhidrida ftalică, și deci pentru industria plastifianților și paraxilenul pentru acidul tereftalic, și deci pentru industria fibrelor poliesterice. În anul 1975, capacitatea de producție de ortoxilen în țările membre ale Pieței Comune, a atins 785 mii t, producția 359 mii t, iar consumul 428 mii t, situație în care gradul de utilizare a capacităților de producție existente a fost de 45%. Pentru anul 1979, capacitatea totală instalată se prevede a atinge 876 mii t, (deci o creștere de 12%), iar producția, corelată cu consumul, se prevede a atinge 794 mii t, ceea ce duce la un indice de utilizare a capacităților instalate de 91%.

Capacitatea de producție de paraxilen în anul 1975 a atins 1 045 mii t, producția 628 mii t, iar consumul 656 mii t, situație în care gradul de utilizare a capacităților instalate a fost de 60%.

Pentru anul 1979, capacitatea totală instalată se prevede a atinge 1 312 mii t (marcînd o creștere de 26%), iar pro-

ducția, corelată practic cu consumul se prevede a atinge 1 065 mii t, ceea ce duce la un indice de utilizare a capacităților instalate de 82%.

Pînă în anul 1979, în majoritatea cazurilor, creșterile de producție vor fi mari numai în aparență, întrucît comparația s-a făcut cu anul 1975, în care nivelul producției a fost sub cel realizat în anul 1974, așa încît dacă comparația s-ar face cu nivelul de producție maxim, atunci în următorii ani în țările vest-europene la producția de produse petrochimice indicii de creștere ar fi evident mai mici.

Cîteva exemple sînt elocvente în acest sens:

— În cazul instalațiilor de piroliză, pe ansamblul țărilor membre ale Pieței Comune, gradul de utilizare a instalațiilor existente a variat de la 86% în 1973 la 88% în 1974 și la 63% în 1975, așa încît, în comparație cu volumul maxim al producției de etilenă atins în anul 1974, de 9 726 mii t, cel prevăzut pentru anul 1979, de 12 450 mii t, reprezintă de fapt, o creștere de 28% în cinci ani. Creșterea efectivă a producției de etilenă în perioada 1974—1979, respectiv în comparație cu nivelul maxim atins, pe țări, va fi următoarea: în R. F. Germania — 13%, în Benelux — 38%, în Franța — 37%, în Italia — 26% și în Anglia — 50%.

— În cazul instalațiilor pentru obținerea benzenului, pe ansamblul țărilor membre ale Pieței Comune, gradul de utilizare a instalațiilor existente a variat de la 83% în 1973 la 78% în 1974 și la 56% în anul 1975, așa încît în comparație cu volumul maxim al producției de benzen atins în anul 1974, de 4 147 mii t, creșterea de producție pînă în anul 1979, cînd va atinge 6 380 mii t, va fi de numai 52%. Creșterea producției efective de benzen în perioada 1974—1979, respectiv în comparație cu nivelul maxim atins, va fi, pe țări, următoarea: în Benelux — 48%, în R.F. Germania — 35%, în Franța — 76%, în Italia — 42%, în Anglia — 78%.

Chem. Ind. 3/1976.

tehnico-științifice

Tehnologii îmbunătățite de fabricare a acidului azotic

Pentru toți producătorii de acid azotic din lume cea mai importantă problemă din ultimii ani a devenit reducerea emisiunilor de oxizi de azot în mediul înconjurător. Limitarea acestora este legiferată numai în S.U.A. și Japonia, dar ea constituie o preocupare serioasă și a producătorilor de acid azotic din Europa de vest, care au depus în ultimii trei ani eforturi considerabile pentru punerea la punct a unor tehnologii adecvate, mergînd pe ideea că mai devreme sau mai tîrziu fie guvernele țărilor respective, fie organizația Pieței Comune vor legifera limitarea emisiunilor de oxizi de azot. Din cercetările făcute rezultă că reducerea emisiunilor de oxizi de azot la sub 200 p.p.m. în gazele reziduale provenite din instalațiile de acid azotic va duce la o creștere a prețului de cost al acidului azotic cu cîteva procente, cuantumul creșterii variind și în funcție de prețul amoniacului, care are o pondere de 70% în prețul de cost al instalațiilor noi, de mare capacitate.

Toate instalațiile moderne de fabricare a acidului azotic sînt alcătuite din două secțiuni:

— secțiunea de conversie a amoniacului în oxizi de azot, în care amoniacul este amestecat cu aerul și este trecut peste o sită de platină la temperaturi cuprinse între 860 și 915°C, la presiunea atmosferică, la o presiune medie (3—6 at.) sau la o presiune înaltă (7—12 at.). Căldura de reacție este folosită la obținerea aburului cu ajutorul unui schimbător de căldură plasat în convertizor. Gazele de reacție sînt răcite în continuare cu ajutorul unor schimbătoare de căldură, care pe de o parte permit reducerea volumului gazelor și, implicit, a instalațiilor în continuare, iar pe de altă parte asigură condensarea acidului azotic format din oxizii de azot și vaporii de apă rezultați la oxidarea amoniacului pe sita de platină. În cazul în care presiunea folosită la conversie este mai mică decît cea de la absorbție, așa cum se întîmplă în procedeele cu două presiuni, gazele rezultate din secția de conversie trebuie comprimate înainte de a fi trecute în secția de oxidare — absorbție;

— secția de oxidare — absorbție este dotată cu o coloană cu talere și cu dispozitive de răcire, în care oxizii de azot sînt absorbiți în contracurent de apă. Gazele reziduale care părăsesc coloana de absorbție sînt încălzite și, dacă este necesar, spălate și apoi expandate într-o turbină pentru recuperarea energiei, înainte de a fi răspîndite în atmosferă. Reducerea conținutului de oxizi de azot în gazele reziduale este determinată atît de creșterea masivă a prețului amoniacului din anul 1974, cît și de necesitatea protecției mediului înconjurător.

Cea mai uzuală metodă de reducere a conținutului în oxizi de azot al gazelor reziduale constă din amestecarea acestora cu un agent reducător, ca, de exemplu, gazele naturale, și din trecerea acestui amestec peste un catalizator de platină sau de paladiu, la temperaturi ridicate. În aceste condiții, oxizii de azot sînt reduși la azot, iar căldura rezultată este valorificată sub formă de abur. Trebuie menționat faptul că oxigenul existent în gazele reziduale reacționează, de asemenea, cu combustibilul, mărind astfel consumul de combustibil.

O altă metodă, de asemenea folosită pe scară industrială, constă din amestecarea gazelor reziduale cu un alt agent reducător, și anume cu amoniacul, și trecerea amestecului peste o sită de platină la temperatura de 250°C. Reacția este izotermă, iar amoniacul este oxidat în aceste condiții de oxigenul existent. Oxizii de azot din gazele reziduale pot fi recuperați dacă se folosește o adsorbție pe site moleculare sau dacă se extinde absorbția practicată. Procesul de adsorbție pe site moleculare este ciclic, oxizii de azot adsorbiți într-o primă fază sînt apoi desorbiți. Gazele rezultate din desorbție sînt comprimate și introduse în coloana de absorbție, producînd o cantitate suplimentară de acid azotic.

Extinderea absorbției practicate, cea de-a doua metodă de recuperare a oxizilor de azot, constă, de fapt, în introducerea unor coloane suplimentare de absorbție. În cazul în care absorbția decurge la presiuni ridicate (6,5—15 at), solubilitatea oxizilor de azot în apă crescînd cu presiunea, se poate ajunge la un conținut în oxizi de azot al gazelor reziduale de sub 200 p.p.m. fără ca acestea să necesite a fi diluate cu aer.

Principalele procedee folosite în fabricarea acidului azotic sînt următoarele:

Procedeul	*Numărul de instalații*	*Mărimea maximă, t/zi*
Bamag	174	1100
Chemico	70	900
Grande Paroisse	34	1800
Pierrefite	3	1500
Stamicarbon	45	820
Ugine Kuhlman	22	820

Compania Bamag deține, de fapt, trei procedee:

— procedeul Hoko, în care cea mai mare parte din apa formată prin reacția de oxidare a amoniacului este condensată și separată de gazele de reacție înainte ca acestea să intre în absorber. Procedeul Hoko, care permite obținerea unui acid azotic de 99%, necesită oxigen pur în faza finală, în care bioxidul de azot împreună cu apa și oxigenul formează la presiunea de 50 at acid azotic;

Tabelul 1

	Preț unitar	Presiune atmosferică		Presiune 6 at	
		cantitatea	$/t	cantitatea	$/t
Amoniac	150 $/t	0,278 t	41,70	0,265	42,75
Catalizator	4 $/g	0,045 g	0,18	0,150	0,60
Apă de proces	0,20 $/t	0,31 t	0,06	0,31	0,06
Total materii prime			41,94		43,41
Energie electrică	1,75 $kW/h	14	0,25	10	0,18
Apă de răcire	0,5 $/t	100	0,50	140	0,70
Apă dedurizată	50 $/t	0,4	0,20	0,73	0,37
Abur debitat	2,5 $/t	0,23	−0,58	0,6	−1,50
Total utilități			0,37		−0,25
Manoperă și supraveghere	2 operatori schimb 25% din manoperă		0,23		0,23
Cheltuieli de întreținere			1,02		0,91
Regie			1,25		1,14
Total costuri directe			2,50		2,28
Total costuri fixe (amortizări, dobînzi)			17,10		15,32
Total preț de cost/t de acid azotic			61,81		60,76

— procedeul Sabar, în care nu se folosește oxigen.

Acidul azotic concentrat se obține prin distilarea acidului azotic de 73—74% într-o coloană sub vid, din care pe la partea superioară rezultă acid azotic de 99%, iar pe la bază acid de 68%, care se reîntoarce în circuit;

— procedeul Conia, care este o variantă intermediară între procedeul Sabar și Hoko și care permite obținerea simultană de acid azotic de concentrație medie sau ridicată.

Compania Chemico deține două variante de procedee, și anume:

— un procedeu de presiune medie, în care întreaga instalație funcționează la 7—10 at și din care gazele reziduale rezultă cu un conținut de 1 000 p.p.m. oxizi de azot;

— un procedeu de medie și înaltă presiune, în care conversia are loc la presiuni de 7—10 at, iar oxidarea și absorbția la presiuni de 13—17 at, și ale cărui gaze reziduale au un conținut ce nu depășește 200 p.p.m. oxizi de azot.

Consumul de materii prime și de utilități este similar procedeului Ugine Kuhlman de presiune medie, cu excepția pierderilor de platină, care sînt mai mari, atingînd 0,29 g/t, și a consumului de electricitate, care este mai mic, atingînd 5 kWh/t. Costul unei instalații este mai redus decît prin procedeul Ugine Kuhlman, atingînd 9 mil. dolari pentru o linie de 900 t/zi acid azotic. Procedeul Ugine Kuhlman dispune, de asemenea, de două variante și anume, unul la presiunea atmosferică, pentru care costul unei instalații de 800 t/zi în vestul Europei, excluzînd utilitățile, este estimat la 13,5 mil. dolari, și unul de presiune medie (6, at) la care costul unei instalații de 800 t/zi în condiții similare este de 12 mil. dolari.

Consumurile specifice și prețul de cost al unei tone de acid azotic 100% livrat în concentrații de la 56 la 70%, exprimat în $/t, este indicat în tabelul 1.

Procedeul Grande Paroisse se caracterizează prin costuri reduse de producție. Consumul de amoniac este relativ mic, permițînd evacuarea gazelor reziduale cu un conținut în gaze reziduale de sub 150 p.p.m. oxizi de azot. Randamentele energetice sînt, de asemenea, îmbunătățite. Catalizatorul de platină este folosit pe perioade de timp îndelungate. Compoziția gazelor reziduale nu depășește 200 p.p.m. și, în unele cazuri, 150 p.p.m. oxizi de azot. Pentru atingerea acestui parametru instalația de absorbție este dimensionată corespunzător, fapt pentru care investiția specifică este mai mare decît în cazul altor procedee. Compania Grande Paroisse a vîndut instalații de absorbție unor companii din S.U.A. pentru a reduce emisiunile de oxizi de azot ale instalațiilor existente, mărind simultan și producția de acid azotic.

Procedeul Pierrefite s-a realizat în două variante, similare din punctul de vedere al consumurilor cu procedeul Kuhlman. Primele instalații au fost construite în 1950.

Procedeul Stamicarbon prezintă costuri similare cu procedeul Ugine Kuhlman. Consumul de platină variază de la 0,095 g/t acid azotic, dacă conversia are loc la 4 at, la 0,18 g/t, dacă conversia are loc la 7,5 at. Recuperarea catalizatorului poate fi făcută prin folosirea unor șicane în convertor. Cantitatea de abur diluată variază, în funcție de catalizatorul folosit la distrugerea oxizilor de azot reziduali și de presiunea de lucru a instalației, de la 1,3 t abur/t acid azotic, folosind hidrogen drept combustibil pentru oxizii de azot reziduali (236 m³/t acid) și presiunea de lucru a instalației 5 at, și zero t abur/t acid, folosind presiunea de lucru de 4 ata, la conversie, și 12 ata, la oxidare-absorbție.

Investiția specifică este mai mică pentru instalația de înaltă presiune decît pentru una de medie presiune, care, este mai mică decît pentru una care lucrează la două presiuni. Randamentul de conversie a amoniacului variază de la 95% la 7 ata la 97% la presiunea atmosferică, iar randamentul de absorbție a oxizilor de azot este de 99% la presiunea de peste 5 ata. Capacitatea maximă de producție a unei linii tehnologice variază în funcție de presiunea de lucru. Pentru presiuni înalte, la capacități de producție de peste 1 200 t/zi, datorită dimensiunilor talerelor din coloana de absorbție, este necesară montarea a două coloane. Concentrația minimă a acidului azotic rezultat este de 60%, iar conținutul în acid azotic este de sub 50 p.p.m. Instalațiile pot fi ținute în funcțiune cel puțin 340 zile/an, iar parametrii sînt atinși în maximum 24 ore. Sita de platină se înlocuiește la fiecare două-trei luni, în funcție de presiunea de lucru.

Procedeu îmbunătățit de hidrodesulfurare

Societatea Gulf Oil a pus la punct un procedeu de hidrodesulfurare, care per-

mite conversia reziduurilor petroliere cu un conţinut ridicat de sulf în produse combustibile care dau gaze de ardere cu un conţinut de bioxid de sulf sub 40 p.p.m. Procedeul va fi aplicat la scară industrială în cadrul rafinăriei de la Aichi — Japonia —, unde se prelucrează zilnic 50 000 barile de petrol importat din Kuweit. Conţinutul în sulf al acestuia este de 3,8% şi va fi redus sub valoarea de 0,1%.

Catalizator superior pentru fabricarea polipropilenei

Societăţile Mitsui Petrochemical şi Montedison au studiat şi au pus la punct în comun, pe baza unui acord de cooperare, un catalizator cu performanţe superioare pentru obţinerea polipropilenei. Noul catalizator, utilizabil pentru polimerizarea monomerului a condus la randamente de polimerizare în experimentările de pilot de 300 000 g polimer/g catalizator. În toate cazurile, produsele obţinute au avut caracteristici superioare faţă de cele obţinute după metodele convenţionale. Societăţile menţionate au anunţat că vor utiliza noul catalizator în instalaţiile industriale pe care le au deja în funcţiune.

O nouă metodă de separare a gazelor

Cercetătorii de la Combinatul petrochimic din Schwedt — Republica Democrată Germană, au pus la punct o nouă metodă de separare a gazelor, pe care o vor aplica la scară industrială într-o instalaţie pe care o construiesc la Orenburg — U.R.S.S. Avantajul principal al acestui procedeu îl constituie uşurinţa de separare a heliumului din gazul natural, pentru a-l face utilizabil în industria chimică.

Procedeu industrial de reciclare a materialelor plastice

În Irlanda de Nord, la Newry, a intrat în funcţiune prima instalaţie industrială care prelucrează reziduurile de materiale plastice în vederea recirculării, aplicînd procedeul pus la punct de British Plasterboards. În prezent, tehnologia se aplică numai în cazul polietilenei de presiune joasă, dar se efectuează cercetări cu rezultate promiţătoare pentru adaptarea acesteia la alte materiale, cum ar fi: polipropilena, polistirenul sau poliamide. Instalaţia va prelucra anual 6 000 t deşeuri colectate de la diferitele fabrici din Anglia.

Un nou procedeu de fabricare a sodei caustice

Universitatea Kyoto, una dintre cele şase mari instituţii de stat nipone, a raportat că a pus la punct un procedeu nou „al treilea" de fabricare a hidroxidului de sodiu prin electroliză.
Procedeul elaborat în laboratoarele Universităţii constă în electroliza clorurii de sodiu topite, utilizînd ca diafragmă alumină impregnată cu carbonat de sodiu. Datele de laborator au dus la obţinerea de sodă caustică de 100%, cu un randament de energie electrică de 100%.

· cooperare - dezvoltare

Odată cu intrarea în funcţiune a unei instalaţii de 250 000 t/an clorură de vinil monomer la Kalush — R.S.S. Ucraineană, se estimează că se va dubla producţia Uniunii Sovietice din acest material.

★

Întreprinderea Techmaş-import U.R.S.S. pentru comerţ exterior a încheiat un contract cu societatea Uhde pentru construirea unei noi fabrici cu o capacitate de 270 000 t/an clorură de vinil. Contractul este în valoare de 100 mil. D.M. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1978.

★

Hoechst do Brazil, o sucursală a firmei Hoechst, a început de curînd construirea unei instalaţii pentru sinteza unui nou medicament analgesic, comercializat sub denumirea de Nolalgin, descoperit şi pus la punct de societatea amintită. Capacitatea de producţie va fi de 800 t/an, o parte din produsul finit fiind destinată exportului în ţările Americii Latine.

★

Au fost publicate noi date în legătură cu discuţiile purtate de către Societatea W.R. Grace cu Petrochemical Industries din Kuweit cu privire la construirea unui mare complex de produse aromate, care va costa 150—175 mil. dolari şi care urmează să se realizeze pînă în 1979. Se are în vedere obţinerea următoarelor produse: 235 000 t/an benzen; 85 000 t/an paraxilen şi 60 000 t/an ortoxilen.

★

Pe malul drept al rîului Scheldt, Societatea Bayer Antwerpen construieşte o fabrică de anilină cu o capacitat eanuală de 72000 t. Instalaţia, care va lucra după tehnologia Bayer, este planificată să intre în funcţiune în prima jumătate a anului 1977.
Mai mult de jumătate din cantitatea de produs finit obţinută va fi utilizată de firma respectivă la fabricarea izocianaţilor, coloranţilor, agenţilor de protecţie şi a chimicalelor pentru cauciuc.

★

În Belgia se construiesc două fabrici de 50 000 t/an acid fosforic purificat, care vor aplica noua tehnologie studiată şi pusă la punct de Societatea Prayon. Una dintre acestea va fi amplasată la Ruisbrock, lîngă Antwerp, iar cea de-a doua la Engis. Firma Prayon, care afirmă că circa 75% din producţia mondială de acid fosforic se realizează pe baza tehnologiei proprii, a studiat noua metodă de obţinere a acidului fosforic de puritate mare într-o instalaţie-pilot timp de doi ani.

★

Societatea Lurgi construieşte în Turcia, pe baza unui contract în valoare de 6 mil. D.M. semnat cu Acilselsan, o fabrică pentru producerea carboxilmetilcelulozei de diferite calităţi. Lurgi răspunde de proiectare, echipament şi construcţia instalaţiei, care va lucra după procedeul Wolff, ce asigură obţinerea de produse finite de puritate variabilă.
Se vor obţine anual 2 000 t carboximetilceluloză tehnică şi 500 t produs purificat, cantităţi ce vor satisface necesarul intern, în momentul de faţă asigurat din import. Ca materie primă se va utiliza pasta de celuloză obţinută pe plan local. Intrarea în funcţiune va avea loc în acest an.

★

Canadian Industries Limited a anunţat că a început să producă azotat de amoniu cu densitate mică, într-o instalaţie de 250 000 t/an, amplasată la Carseland — Alberta.
Produsul finit va fi utilizat în Canada, iar o parte se va exporta în S.U.A.

★

În Australia, Societatea Record Chemical, o sucursală a firmei canadiene cu acelaşi nume, a început construcţia unei mari instalaţii pentru fabricarea derivaţi-

lor cloruraţi ai benzenului. Se are în vedere producerea paradiclorbenzenului, orto-diclorbenzenului, monoclorbenzenului şi triclorbenzenului, asigurîndu-se necesarul Australiei şi Noii Zeelande.

★

În Statul Illinois — S.U.A., la New Athens, se construieşte o mare unitate pentru conversia cărbunilor în combustibili lichizi şi gazoşi, care va costa 257 mil. dolari. Contractantul principal este Coalcom Co., o societate mixtă a lui Union Carbide şi Chemical Construction Co. Instalaţia va prelucra zilnic 2 600 t cărbuni cu conţinut ridicat de sulf, pentru a produce 3 900 mld. combustibil lichid şi 620 000 Nm^3 gaze naturale sintetice.

★

Societatea franceză PEC-Engineering livrează Uniunii Sovietice două instalaţii pentru granularea sulfului, fiecare avînd o capacitate de 15 t/h. Cu acestea, numărul total de asemenea fabrici ajunge la şase. Cele două unităţi vor fi construite în zona Orenburg, unde s-au descoperit noi zăcăminte de gaze naturale, şi vor lucra după procedeul Perlomatic, pus la punct de firma APC, o sucursală a lui PEC — Engineering. Instalaţii similare sînt în funcţiune şi în Canada.

★

Uniunea Sovietică a cedat Societăţii Italiene Montedison licenţa de fabricare a antioxidantului BHT, (2,6 — di-*terţ*-butil — paracrezol), care foloseşte ca materie primă fenolul în locul paracrezolului, pe care se bazează tehnologiile obişnuite.
Contractul semnat cu agenţia sovietică Licensintorg dă dreptul societăţii Montedison să fabrice BHT în Europa Occidentală. Aceasta va aplica procedeul sovietic într-o instalaţie de 10 000 t/an, pe care o construieşte în zona industrială de la Spinetta Marengo. Fabrica este astfel proiectată încît să se poată realiza şi alte produse, ca, de exemplu, 2,6—di-*terţ*-butilfenol, care se comercializează ca atare sau serveşte la fabricarea altor antioxidanţi.

★

Societatea de stat algeriană Sonatrach urmează să construiască două mari combinate de îngrăşăminte care vor fi amplasate la Tebessa şi Annaba. În cadrul complexului de la Tebessa se vor produce: 1 600 t/zi acid sulfuric, 500 t/zi P_2O_5 ca acid fosforic şi 280 000 t/an superfosfat concentrat. Combinatul de la Annaba este identic cu cel de la Tebessa, cu deosebirea că acidul fosforic se va utiliza la fabricarea anuală a 250 000 t fosfat diamoniacal şi a 150 000 t fosfat monoamoniacal. Intrarea în funcţiune este planificată pentru 1979.
Se are în vedere că la Annaba se va mai construi şi o fabrică de uree.

★

În Argentina, în cadrul rafinăriei de la Mendoza se va construi, în colaborare cu Mitsui Petrochemical Industries, o instalaţie pentru producerea anuală a 30 000 t polipropilenă. Se afirmă că este primul procedeu nipon exportat în Argentina. Intrarea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1979.

★

Conform datelor publicate recent, producţia industrială a Uniunii Sovietice va creşte în cincinalul 1976—1980 cu 35 — 39%. În aceeaşi perioadă, sectorul chimic şi cel petrochimic se vor dezvolta cu 60—65%. Producţia de îngrăşăminte va atinge în anul 1980 peste 143 mil. t, ca urmare a intrării în producţie a noi combinate sau a dezvoltării celor existente. De asemenea, la sfîrşitul cincinalului producţia de antidăunători va fi de 628 000 t fizice, din care 245 000 t erbicide.
Sectorul de materiale plastice şi de răşini va creşte cu 90—110%, o importanţă deosebită dîndu-se îmbunătăţirii calităţii acestora.
Producţia de cauciuc sintetic va creşte cu 40—60%, iar cea de fibre chimice şi artificiale va ajunge la 1 450 000—1 500 000 t.

★

Societatea Wacker Chemie din München a început să producă pe scară mare un nou intermediar, şi anume 2-aminotiazolul. Produsul, cu o puritate de peste 95%, se va utiliza în industria farmaceutică, a coloranţilor şi pentru fabricarea erbicidelor.

★

În sudul Iordaniei, au fost descoperite noi zăcăminte de rocă fosfatică, evaluate la peste 250 mil. t. Se afirmă că acestea sînt uşor de exploatat şi pot constitui baza pentru deschiderea unei mine care să producă anual 5 mil. t concentrate. O mare parte din această rocă va fi exportată, iar o parte va fi prelucrată în cadrul complexului de îngrăşăminte ce urmează să se construiască lîngă Aquaba.

★

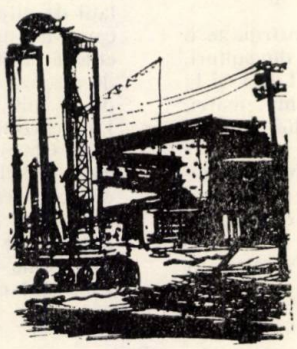
În toamna acestui an, la Portland — S.U.A., urmează să intre în funcţiune o fabrică pentru producerea erbicidului M.C.P.A. (acid 2-metil-4-cloro-fenoxiacetic). Instalaţia este construită de Societatea Rhodia.

★

Autorităţile locale din Bilbao — Spania au aprobat construirea, lîngă Barrecaldo, de către Societatea Sefanitro, a unei fabrici de amoniac, cu o capacitate zilnică de 800—900 t. Proiectul a fost amînat timp de un an, din cauza nerespectării condiţiilor impuse de protejarea mediului înconjurător. Instalaţia va utiliza ca materie primă produse nafta şi va intra în funcţiune în 1977. Din totalul de 4 000 mil. pesetos cît este valoarea investiţiei, circa 300 mil. pesetos reprezintă echipamentul necesar pentru asigurarea limitelor de noxe impuse de legislaţia în vigoare.

★

Institut Français du Petrole (I.F.P.) a semnat un acord de colaborare cu Polimex — Cekop, privind prima etapă de dezvoltare a rafinăriei de la Blachownia — Republica Populară Polonă, care urmează să fie gata în 1979.
În primul rînd se va realiza instalaţia de hidrodesulfurare a produselor nafta, care va avea o capacitate anuală de 600 000 t, şi cea de reformare catalitică, de 385 000 t/an, ambele urmînd să lucreze după tehnologia „I.F.P.". În al doilea rînd se va construi o unitate Claus de recuperare a sulfului din gaze, care va produce 9 000 t sulf pe an. Pentru această ultimă instalaţie, ingineria de detaliu şi construcţia vor fi asigurate de către Institutul de proiectare din Blachownia.



din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică, cu concursul întreprinderii franceze Creusot-Loire, pe licența Kellog, se construiesc patru instalații de amoniac, fiecare cu o capacitate de producție nominală de 445 000 t/an. Întrucît o parte din amoniacul care va fi produs este destinat exportului prin portul Odesa, odată cu construcția instalațiilor de producție, se prevede și construirea unei rețele de conducte de peste 2 500 km, cu o valoare estimată la 300 mil. dolari.

Totodată, la Marea Baltică se construiește un port pentru exportul amoniacului lichefiat, care va fi dotat cu compresoare, rezervoare de depozitare, pompe și alte echipamente necesare transvazării amoniacului lichefiat în vase maritime. Amoniacul anhidru va fi exportat în S.U.A., de unde în schimb se va primi acid fosforic concentrat. Noul port se va întinde în final pe o suprafață de 50 ha. Construcția primelor două rezervoare pentru depozitarea amoniacului lichid, cu o capacitate de 33 000 t, a început, ele urmînd a fi date în exploatare în anul viitor.

În cadrul unor acțiuni de cooperare cu R.S. Cehoslovacă, în decursul actualului cincinal, aceasta va livra Uniunii Sovietice o instalație de amoniac și una de uree.

În cadrul Combinatului chimic de la Kokhtla Yarve se construiește o instalație pentru fabricarea îngrășămintelor complexe, cu o capacitate de producție de 800 000 t/an. Producția acestei uzine este destinată terenurilor agricole din regiunea Mării Baltice.

Capacitatea de producție de îngrășăminte complexe a combinatului petrochimic Salavat a crescut de la 1,25 mil. t în 1970 la 1,63 mil. t în 1975. Această capacitate se va mări în acest an cu 270 000 t/an. La Combinatul de îngrășăminte complexe de la Ionava, producția a crescut în perioada 1970—1975 cu 150%. În prezent pe această platformă au loc noi dezvoltări de capacități, ceea ce va permite ca la sfîrșitul acestui an capacitatea totală instalată, exprimată în elemente nutritive, să atingă 472 000 t/an amoniac, 74 000 t/an uree, 100 000 t/an azotat de amoniu și 225 000 t/an acid azotic 100%. S-a prevăzut ca pînă la sfîrșitul acestui an capacitatea de producție de îngrășăminte complexe să atingă 750 000 t/an, complexul de la Ionava deservind unul dintre cele mai mari complexe de îngrășăminte chimice din Uniunea Sovietică.

Rezervele de gaze naturale din bazinul Orel, dintre Ural și Volga, situat la aproximativ 1 600 km sud-est de Moscova, sînt estimate la $1\,000 \times 10^{12} m^3$. Întrucît gazele naturale din acest bazin conțin hidrogen sulfurat, în această zonă s-a construit în mai multe etape o instalație de desulfurare, care în prezent este cea mai mare din lume, avînd o capacitate de prelucrare de $50 \times 10^{12} m^3$ gaze anual. Această capacitate este realizată de trei instalații de capacități egale, construite pe baza tehnologiei puse la punct de grupul francez SNPA, în trei etape succesive. Ultima folosește o tehnologie îmbunătățită și este alcătuită, la rîndul ei, din trei instalații identice de purificare, uscare și recuperarea gazolinei, fiecare cu o capacitate anuală de prelucrare de $5{,}75 \times 10^{12}$ m^3 gaze naturale, și o instalație pentru stabilizarea și purificarea condensatului cu o capacitate de 1,4 mil. t/an.

Trebuie menționat că instalația de desulfurare construită în etapa a treia dispune de o capacitate de producție de 740 000 t/an sulf și cuprinde rezervoare de depozitare a sulfului lichid, precum și o instalație de peletizare a sulfului.

R. P. Polonă

În R.P. Polonă, în apropiere de Katowice, se construiește o instalație pentru extragerea plumbului și a zincului din sulfuri. Această instalație, construită cu concursul firmei Lurgi, și la care valoarea furniturii importate este de 30 mil. mărci, cuprinde și o instalație pentru fabricarea acidului sulfuric prin procedeul Bayer.

În cursul acestui plan cincinal, la Police, se prevede construirea unei instalații portuare pentru exportul de îngrășăminte, ca urmare a dezvoltării actualei uzine, cu o instalație de amoniac de 496 000 t/an, o instalație de uree de 396 000 t/an, o instalație de acid sulfuric de 600 000 t/an și o instalație de îngrășăminte complexe de 792 000 t/an.

Capacitatea de prelucrare a țițeiului în rafinăriile poloneze este în continuă dezvoltare, în acest an urmînd să atingă 15,5 mil. t, iar pînă în anul 1980, 20 mil. t.

Cele opt rafinării ale Poloniei, care au livrat în anul 1975 produse petrochimice în valoare de 97 miliarde zloți, își măresc anul acesta producția la 113 miliarde zloți.

Creșterea capacității de prelucrare a țițeiului la 20 mil. t. pînă în anul 1980 se va realiza prin punerea în funcțiune a unei rafinării la Gdansk, cu o capacitate de prelucrare de 6 mil. t.

Pînă în prezent, țițeiul prelucrat în rafinăriile poloneze provenea în cea mai mare parte din Uniunea Sovietică. În anii care urmează în afara celor 12 mil. t țiței importat din Uniunea Sovietică, se vor mai prelucra și circa 4 mil. t țiței importat din Algeria, Libia și, parțial, din Kuweit.

R. P. Bulgaria

În R. P. Bulgaria, la Povelianovo, a fost pusă în funcțiune o nouă instalație pentru fabricarea îngrășămintelor complexe. Aceasta a fost proiectată de compania DSM — Olanda, la o capacitate de producție de 914 000 t/an. Pe aceeași platformă, cu concursul companiei engleze Humphreys-Glasgow, au mai fost construite o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 190 000 t/an, și una de sulfat de amoniu, de 276 000 t/an ceea ce a contribuit la creșterea producției de îngrășăminte a Bulgariei cu 16%.

R. P. Ungară

În R. P. Ungară s-au alocat noi investiții pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice cu 20%. În acest scop, la Petfurdo, se construiesc, cu concursul companiei Coppee Rust — Belgia, o instalație pentru fabricarea ureei, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, precum și o instalație de amoniac, de 331 000 t/an, o instalație de acid azotic, de 430 000 t/an, o instalație de azotat de amoniu, cu o capacitate de producție de 236 000 t/an, și o instalație pentru fabricarea îngrășămintelor complexe, cu o capacitate de producție de 746 000 t/an.

R. S. F. Iugoslavia

În R.S.F. Jugoslavia, se prevede în actualul plan cincinal o importantă dezvoltare a producției de produse petrochimice. Se prevede ca Centrala industrială de prelucrare a țițeiului și petrochimie I.N.A. să-și dubleze capacitatea de prelucrare a rafinăriilor și să construiască o nouă instalație petrochimică.

În prezent, în Iugoslavia consumul de produse petrochimice pe locuitor atinge 25 kg.

În cadrul măsurilor de dezvoltare, pînă în anul 1980, I.N.A. prevede să mărească capacitatea de prelucrare a rafinăriei de la Sisak cu 4 mil t/an și a rafinăriei de la Lendava cu 2 mil. t/an. Capacitatea de producție a blocului de ulei de la rafinăria din Zagreb va crește de la 50 000 t/an în 1975 la 260 000 t/an în 1980, iar capacitatea de prelucrare a rafinăriei de la Rijeka va atinge în anul 1979, 8 mil. t/an.

La Sisak se vor construi instalații pentru separarea benzenului și a xilenilor și o instalație pentru fabricarea cauciucului sintetic.

La Lendava se vor construi o instalație pentru fabricarea metanolului, precum și o instalație de adezivi și se va mări capacitatea de producție a formaldehidei.

Grupul industrial Naftaplin a început construirea unei instalații de piroliză cu o capacitate de producție de 90 000 t/an, care va asigura materia primă pentru o instalație de polietilenă de 50 000 t/an, de asemenea în construcție. Instalația de piroliză este parțial realizată cu credite străine în valoare de 35 mil. dolari.

La dezvoltarea rafinăriei de la Rijeka participă și grupul Dow Chemical. Pe aceeași platformă se vor construi o instalație de dicloretan, o instalație de clorură de vinil, o instalație de polietilenă de înaltă presiune și o instalație de polipropilenă. Pînă în anul 1982, tot la Rijeka, se vor mai construi o instalație de stiren și una de polietilenă de joasă presiune. Investițiile ce se vor acorda acestei platforme pînă în anul 1982 sînt estimate la 700 mil. dolari.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Cercetări cu privire la echilibrul lichid-vapori în sistemul $MgCl_2$-HCl-H_2O. Cantităţi mari de soluţii ce conţin clorură de magneziu rezultate la prelucrarea carnalitei brute pot fi valorificate pentru recuperarea acidului clorhidric gazos sau soluţie separat ca produs secundar în diferite procese din industria chimică; concomitent se obţine şi oxid de magneziu.
Fundamentarea teoretică a distilării extractive a acidului clorhidric o formează cunoaşterea echilibrului lichid-vapori al sistemului ternar $MgCl_2$-HCl-H_2O. Acest echilibru a fost studiat în domeniul de concentraţii 5—35% $MgCl_2$ şi 0—20% HCl, la temperaturi cuprinse între 70 şi 120°C. Măsurătorile de presiune totală au fost efectuate după un procedeu static. Pentru întregul domeniu de temperatură au fost stabilite compoziţia fazei gazoase, cît şi cea a fazei lichide. În continuare, au fost formulate matematic dependenţa de temperatură a presiunii totale şi cea a presiunilor parţiale. De asemenea au fost calculate volatilitatea relativă a acidului clorhidric gazos şi coeficienţii de activitate a apei în fază lichidă.

Hoppe, H. şi Reineke, K., Chem. Tech. (Berlin) **28**, nr. 2, febr. 1976, p. 87—88.

Studiul fizico-chimic al sistemului $Mg(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-CO(NH_2)_2-H_2O$. În legătură cu unele probleme practice legate de producţia îngrăşămintelor complexe, s-a cercetat sistemul $Mg(NO_3)_2$—$Ca(NO_3)_2$—$CO(NH_2)_2$-H_2O. Au fost trasate diagramele de echilibru al sistemului la diferite temperaturi şi s-a stabilit compoziţia chimică a compuşilor formaţi. De asemenea s-au determinat vitezele de cristalizare în diferite condiţii ale complecşilor $Ca(NO_3)_2 . 4CO(NH_2)_2$ şi $Mg(NO_3)_2 . 4CO(NH_2)_2 . 2H_2O$, care iau naştere în sistemul cercetat. S-au stabilit caracteristicile reologice ale îngrăşămintelor din sistemul cercetat, aflate atît în stare lichidă, cît şi sub formă de granule.

Papp, J. şi Waradzin, W., Chem. Prům., **26**, nr. 2, febr. 1976, p. 61—67.

O celulă dicrometrică circulară care permite măsurarea activităţii optice a lichidelor sub presiune ridicată. În articol se dau amănunte asupra construcţiei şi modului de lucru al unei celule portabile dicrometrice, cu ajutorul căreia se poate măsura activitatea optică a lichidelor chiar la presiuni ridicate. Construcţia şi montarea sistemului optic anihilează interferenţa birefringenţei provocate de presiune. Se descriu trei noi metode de etanşare flexibilă a cuvelor optice interioare care permit o mare variaţie în compoziţia chimică a soluţiilor de studiat. Acestea pot fi urmărite atît în regim de creştere, cît şi de scădere a presiunii. Ca exemplu este dat efectul presiunii ridicate asupra mărimii dicroismului circular indus al *trans*-azobenzenului şi al etilentritiocarbonatului dizolvaţi în (—)-acetat de bornil.

Claesson, S. şi Hayward, L. D., Chemica Scripta, **9**, nr. 1. ian. 1976, p. 18—20.

Program de calculator TENAL—T pentru pretratarea datelor fizico-chimice neprelucrate. Se prezintă un program nou, foarte simplu şi comod, pentru eliminarea datelor necorespunzătoare din orice măsurătoare chimică (fizico-chimică). Programul este destinat pretratării datelor fizico chimice fără vreo limitare a metodei de măsurare utilizate şi este bazat pe metoda Nalimov. Se prezintă logica programului TENAL—T şi textul său complet, scris în limbaj Algol—1204 pentru calculatoare tip ODRA. Programul a fost testat pe pretratarea dependenţei absorbanţei de lungimea de undă la numeroase substanţe analizate cu spectrometru VSU-2P Zeiss, fiecare măsurătoare fiind repetată de 5—7ori, ca şi la un studiu de coroziune.

Hippe Z., Debska B. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim, **23**, nr. 12, dec. 1975. p. 989—993.

Studiul pirolizei dietilzincului prin metoda cu toluen drept purtător şi al reacţiei radicalilor etil cu toluen. S-a cercetat descompunerea termică a dietilzincului într-un sistem cu toluen drept purtător în intervalul 669—762°K şi la grade de descompunere de la 3,8 la 97,2%. Reacţia a fost urmărită prin determinarea dietilzincului rezidual prin hidroliză şi absorbţie atomică. Se propune un mecanism în două trepte, cea lentă fiind formarea monoetilzincului, care se descompune rapid în zinc şi radical etil. În absenţa oxidului de zinc, descompunerea este omogenă; oxidul de zinc catalizează într-o măsură importantă reacţia globală dar nu afectează reacţiile de captare a radicalilor etil de către toluen sau recombinarea lor.

Koski, A. A., Price, J. W. şi Trudell, B. C., Can. J. Chem.' **54**, nr. 3, feb. 1976, p. 482—487.

Stoichiometria şi mecanismul procesului de reducere anodică pentru HCl dizolvat în eutectic LiCl-KCl. În cadrul unor cercetări privind degajarea de hidrogen în cursul proceselor electrochimice la temperaturi ridicate, se studiază voltametric şi cronopotenţiometric reducerea HCl dizolvat în eutectic LiK-KCl la un electrod de carbon vitros. Acidul este complet disociat în protoni şi ioni de clor. Degajarea catodică de hidrogen decurge printr-un mecanism în două trepte, $H^+ + e \gtrless H$, $H + H \gtrless H_2$. Reacţia de transfer de sarcină, reversibilă, este mai rapidă decît reacţia de recombinare a atomilor de hidrogen.

Minh, N. Q., şi Welch, B. J., Aust. J. Chem., **28**, nr. 12, dec. 1975, p. 2579—2585.

Simularea Monte Carlo de adsorbţie chimică şi reacţii superficiale. Cu ajutorul simulării Monte Carlo a fost examinat un sistem cinetic alcătuit din reacţii de adsorbţie şi reacţii superficiale pe suprafeţe catalitice neuniforme, cu distribuire triangulară a energiei de activare. În acest mod, dacă nu se prezintă necesitatea, este posibilă separarea şi limitarea modelului Langmuir-Hinskelwood, care presupune uniformitatea suprafeţei catalitice.
Simularea Monte Carlo s-a dovedit a fi singura aproximare corectă care ţine seamă de microstructura suprafeţei.

Marconi, P. F., Parodi, N. S. şi Tartarelli, R., Ing. Chim. Ital., 12, nr. **12**, ian-febr. 1976, p. 22—25.

Extracţia sulfurii de cupru prin dizolvare în amoniac. Studiul efectuat a avut scopul de a stabili o relaţie funcţională care să descrie viteza de dizolvare a sulfurilor de cupru în sisteme de amoniac oxidante. Ca sulfură de cupru s-a ales covelitul (CuS) deoarece este extras cu uşurinţă de asemenea sisteme. Viteza de dizolvare a covelitului sintetic în soluţii de amoniac, sub presiune de oxigen, a fost măsurată în condiţii cînd viteza de reacţie poate fi controlată. S-a lucrat la temperaturi de 50—85°C, presiune de oxigen de 68 atm şi concentraţii de amoniac de 2,5—7,0 M.
Se propune un model de mecanism simplificat care descrie satisfăcător viteza reacţiei la temperaturi de 100°C şi la concentraţii reduse de ioni de amoniu. Randamentele scăzute menţionate în literatură pentru temperaturi peste 100°C par a fi datorate hidrolizei sării aminocuprice. Valorile pentru

viteză pot fi obținute la orice temperatură cu ajutorul unei ecuații empirice; amoniacul este de ordinul 1/2, iar oxigenul, de ordinul 1/3.

Reilly, I. R. și Scott, B. S., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., nr. 1, ian. 1975, p. 60—67.

Forme intermediare ale olefinelor la oxidarea catalitică cu oxizi metalici. Un rol important în alegerea catalizatorului indicat pentru o reacție dată, îl are corelația dintre proprietățile catalitice ale unei substanțe și caracteristicile ei chimice și fizice. Pentru lămurirea mecanismului reacțiilor de suprafață care au loc în diferite reacții catalitice și care au o importanță deosebită în alegerea catalizatorului adecuat pentru anumite reacții, autorul studiază chimiosorbția oxigenului, propenei, butenei și a unor produși oxigenați pe catalizatori care arată proprietăți diferențiate în ceea ce privește oxidarea olefinelor. S-au utilizat următoarele sisteme catalitice: oxid de cupru(II) curat și cu adaosuri și un sistem Fe-Mo-Sb care accelerează oxidarea totală; apoi oxid de cupru(I) și un sistem Fe-Mo-Sb, parțial redus, utilizați pentru oxidarea parțială a olefinelor, ca și un catalizator de oxid de vanadiu și oxid de fosfor folosit la oxidarea *n*-butenei și a butadienei.

Gorochovatskij, Ja. B., Z. Chem. (Leipzig), **2**, nr. 2, febr. 1976, p. 41—45.

Cercetarea proprietăților sorbtive și catalitice ale gelurilor de silice-alumină conținînd ioni de sodiu. II. Adsorbția CO_2 și a vaporilor de metanol. S-a studiat adsorbția CO_2 la 20—300°C și 0—760 torr și a metanolului la 50—100°C și 380 torr pe catalizatori de silice-alumină conținînd ioni de sodiu. Corelate cu curba de adsorbție a amoniacului, se arată că CO_2 se adsoarbe pe centrii complet diferiți la temperaturi joase, respectiv înalte, la care căldura de adsorbție este dublă față de cea la temperaturi joase. Metanolul se adsoarbe la 50°C în special pe centrii bazici. Observațiile sînt corelate cu activitatea catalitică.

Szezepanska S., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **23**, nr. 12, dec. 1975, p. 971—975.

Influența structurii și a caracterului chimic al suprafeței cărbunilor activați asupra activității ionilor de zinc depuși pe cărbune în procesul de sinteză a aldehidei acetice. S-au efectuat încercări de sinteză a aldehidei acetice din acetilenă și vapori de apă, folosind drept catalizatori ioni de Zn^{2+}, depuși prin schimb ionic pe suprafața cărbunilor activați. În încercări s-au utilizat patru probe de cărbune, cu structuri capilare diferite și cu caracteristicile superficiale modificate prin acțiunea unor oxidanți. S-a stabilit că modificarea prealabilă a cărbunilor duce la apariția pe suprafața acestora a unor concentrări considerabile de grupe funcționale acide, a căror prezență provoacă creșterea activității catalitice a ionilor de Zn^{2+} și mărirea selectivității procesului de transformare a acetilenei în aldehidă acetică.

Siedlewski, J. și Pysklo, J. Prezem. Chem., 55, nr. 2, febr. 1976, p. 87—90.

Utilizarea schimbătorilor de ioni cationici, în forma sulfat, drept catalizatori în procesul de sinteză a unor peracizi inferiori. S-a cercetat sinteza unor peracizi inferiori (C_2—C_4), folosind drept catalizatori schimbători de ioni cationici, în formă sulfat, de tipul KU-2. Încercările s-au efectuat atît în reactoare cu strat staționar de catalizator, cît și în reactoare cu agitare mecanică, pe o soluție de acid acetic, care a fost oxidată cu apă oxigenată, în prezență de cationit. S-a stabilit că în procesul de oxidare cationiții, sub forma de sulfat, exercită o acțiune catalitică deosebit de eficientă, avînd în același timp și o stabilitate chimică ridicată. Activitatea catalitică a cationiților variază în funcție de porozitatea și granulația particulelor acestora. Rezultate optime s-au obținut folosind cationitul KU-2/8, care asigură un randament de oxidare a acidului acetic de 85%. Durata de exploatare a cationitului, la temperatura de reacție de 30°C, este de 2700 ore.

Zelicman, E. S., Berezova, L. V., Baeva, T. E., Iurie, I. I. și Kaprolov, V. P., J. Pricl. Him., **49**, nr. 3, mart. 1976, p. 512—516

INGINERIE CHIMICĂ

Calculul aparatelor schimbătoare de căldură și masă cu ajutorul coeficienților de transmitere a căldurii și masei. Calculul aparatelor schimbătoare de căldură și masă se face de obicei cu ajutorul coeficienților de transmitere a căldurii și masei, respectiv cu ajutorul unităților de transfer (UTT) folosind pentru determinarea acestora formule stabilite pentru condiții standard date. Se admite implicit că anumiți coeficienți de transfer pot fi definit judicios pentru condițiile standard și că aceștia sînt practic invarianți față de orice schimbare a condițiilor standard. Pe această ultimă presupunere se bazează și practica uzuală a însumării rezistențelor parțiale de transfer la o valoare rezultantă a cărei valoare inversă k se numește unitate totală de transfer. Asemenea coeficienți de transfer se valorifică în integrala fluxului de căldură, fie sub formă de valoare medie integrală fie sub formă de valoare locală.
Conceptul UTT poate fi aplicat corect numai atunci cînd rezistențele parțiale pot fi determinate independent. De obicei condițiile standard pentru care se calculează rezistențele parțiale nu se regăsesc în utilaj decît rareori, astfel încît fie că apar erori a căror mărime poate fi aproximată fie că este necesar să se apeleze la un concept alternativ de dimensionare.

Schlunder, E. N., Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 3, 1976, p. 212 — 220.

Cu privire la calcularea conductibilității termice a amestecurilor lichide. În ultimele două decenii au fost publicate numeroase conductibilități termice ale unor amestecuri lichide. Pentru calcularea în prealabil a conductibilității termice a unor amestecuri din proprietățile substanțelor pure au fost propuse diferite relații, mai mult empirice. Scopul lucrării a fost verificarea unor asemenea relații (în număr de șase) pe date experimentale de literatură, ținînd seamă că numai o parte din relațiile de interes practic au fost comparate pe un număr redus de sisteme.
Studiul a fost efectuat pe 41 sisteme, la care s-au calculat constantele empirice și erorile procentuale medii. Sînt discutate avantajele și dezavantajele relațiilor și menționate domeniile de aplicabilitate rezultate de aici.

Zimmerling, W. și Rätzsch, M., Chem. Tech. (Berlin), **28**, nr. 2, febr. 1976, p. 84—87.

Separarea unor miscele de hidrocarburi lichide cu ajutorul unor membrane de politetrafluoretilenă modificate prin grefare cu ajutor de iod radioactiv. Filmele de polimeri modificați prin grefare pot fi utilizate pentru separarea de miscele lichide, folosind tehnica perevaporării. S-a reușit să se obțină rezultate cu membrane de politetrafluoretilenă grefată cu vinilpiridină și vinilpirolidină.
Scopul studiului este urmărirea importanței masei moleculare a speciei permanente asupra membranei de politetrafluoretilenă grefată cu stiren cu ajutorul razelor X. Drept miscele permanente s-au folosit miscele binare formate din benzen și *n*-hexan, *n*-heptan și *n*-octan. Permeabilitatea membranei și flexibilitatea sînt corelate cu cantitatea de copolimer grefat, compoziția miscelei permanente și masa moleculară a componentei alifatice.

Tealdo, G. C. și Munari., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 1, ian. 1976, p. 3—6.

O metodă alternativă de control pentru profilul longitudinal de temperatură în reactoare tubulare cu umplutură. Supraîncălzirile puternice care pot avea loc în reactoare tubulare cu umplutură în care se produc reacții

exoterme reprezintă de multe ori un pericol pentru stabilitatea catalizatorului şi împiedică selectivitatea acestuia faţă de reacţii minore.
În lucrare se sugerează o metodă de control pentru profilul axial de temperatură în reactoare tubulare cu umplutură în care au loc reacţii puternic exoterme.
Ea constă în introducerea în reactor a unui corp inert coaxial care face ca secţiunea ocupată de catalizator să devină inelară şi variabilă în lungul reactorului. Ca urmare, controlul temperaturii se poate face acţionînd fie asupra sursei de căldură, fie asupra vitezei de schimb de căldură între fluid şi exterior.
Metoda prezintă avantajul faţă de metoda cu catalizator diluat că reactorul, lucrînd sub aceiaşi parametri fizici şi chimici, necesită un volum mai mic, iar catalizatorul are o selectivitate mai bună şi o viaţă mai lungă. Dezavantaje sînt pierderi mai mari de căldură şi anumite restricţii geometrice privind raza reactorului şi dimensiunile granulelor de catalizator.
Sînt date exemple de cazuri unde metoda propusă dă bune rezultate.

Fontana, P. şi Canepa, B., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 1—2, ian.—febr. 1976, p. 5—16.

Proiectarea industrială a centrifugelor oscilante. Caracteristic pentru centrifugele oscilante este faptul că mişcarea corpurilor solide este un rezultat al coacţiunilor componentei centrifuge spre manta, a frecării între material şi coşul centrifugii cît şi a oscilaţiei. Durata cît stă solidul în cîmpul centrifugii este însă determinant pentru randament şi umiditatea reziduală realizată.
În lucrare sînt discutate aspecte ale teoriei transferului solidului care au fost confirmate prin măsurători directe.
Această teorie a permis stabilirea unor diagrame pentru proiectarea în practică a centrifugelor oscilante.

Moherus, O. şi Brunner. K. H., Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 2, febr. 1976, p. 109—115.

Model de reactor cu pat fluidizat pentru sisteme de reacţii complexe. Se cunosc diferite modele care descriu cu destul de multă acurateţă comportarea reactoarelor cu pat fluidizat în cazul reacţiilor simple din punct de vedere cinetic. În articol se descrie extinderea unuia din aceste modele la reacţii complexe. Este vorba de un model de reactor bazat pe „aproximaţia cu pat de bule" care se adaptează la orice tip de sisteme de reacţie. Timpul computaţional este rezonabil şi corespunde cu circa 1 min la un Univac-1106.
Pentru a verifica valabilitatea metodei, rezultatele obţinute au fost comparate cu cele obţinute prin procedură analitică clasică.
Comparaţia s-a efectuat în cazul reacţiei de oxidare a metanolului la formaldehidă şi la reacţia de oxiclorurare a etilenei.

Baratella, P., Mori, S., Santu, R. S. şi Schwarz, P., Ing Chim. Ital., **12**, nr. 1—2, ian.-febr. 1976, p. 1—4.

Filtrarea pentru degerminare în practică. Filtrarea degerminantă este unul din celei mai importante procese în practica farmaceutică mai ales la obţinerea de preparate aseptice, dar şi pentru reducerea numărului de germeni din soluţie. Deşi considerată procedeu de sterilizare, filtrarea degerminantă s-a dovedit a fi un procedeu aseptic. Valabilitatea ei depinde de anumite premise, în special de numărul iniţial de germeni, diametrul porilor şi durata de filtrare. De asemenea este necesar un control de rutină al sistemului de filtrare. În mod critic este discutată problema fibrelor, de mare importanţă pentru filtrarea prealabilă. În final sînt arătate aspecte ale tendinţelor de dezvoltare a filtrării degerminante.

Wallhäuser, K. H., Pharm. Ind., **38**, nr. 2a, p. 107—112.

Separarea lichidelor nemiscibile. Proiectarea dispozitivelor pentru separarea lichidelor nemiscibile prezintă deseori dificultăţi din cauza necunoaşterii distribuţiei diametrelor picăturilor fazei disperse. Aceasta depinde în primul rînd de condiţiile hidrodinamice din aparatul schimbător de masă şi de comportarea la coalescenţă a lichidelor participante, determinată la rîndul ei de caracteristicile substanţelor. Înainte de operaţia de separare propriu-zisă este necesar, după caz, să se spargă prin măsuri adecvate emulsiile stabile sau să se transforme dispersiile fine în dispersii uşor separabile. În acest scop se folosesc materiale poroase, site metalice, corpuri de umplutură sau separatoare electrice. Separarea propriu-zisă se face în decantoare, cicloane sau separatoare centrifugale, folosind sisteme de ecuaţii corespunzătoare pentru dimensionarea lor în funcţie de caracteristicile fazelor de separat.

Bohnet, M., Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 3, mart. 1976, p. 177—189.

COROZIUNE

Studiul utilizării azotitului de sodiu ca inhibitor de coroziune a fierului în apele de răcire naturale. Adaosul de 100 p.p.m. azotit de sodiu la apele naturale de răcire are un efect sigur de inhibare a fierului; efectul nu se accentuează prin creşterea concentraţiei peste limita indicată. În schimb, odată cu scăderea concentraţiei la sub 46 p.p.m. apare fenomenul de stimulare a procesului de coroziune a fierului, care atinge 66% din intensitatea proceselor ce se desfăşoară în apele netratate.
Valoarea ridicată a concentraţiei critice se explică prin prezenţa substanţelor reducătoare în apa naturală. Azotitul de sodiu protejează fierul la acţiunea ionilor de sulfat şi clorură într-un interval larg de concentraţii şi nu este sensibil la prezenţa ionilor de bicarbonat. Azotitul de sodiu acţionează ca inhibitor anodic, pasivînd suprafaţa fierului şi nu intervine ca agent modificator a mecanismului de dizolvare a fierului în apele naturale.

Andrezejaczek, B., Korrosion, nr. 6, 1975, p. 16—28.

Aparatura pentru imitarea atmosferei cu un conţinut controlat de SO_2. Pentru încercarea diferitelor materiale la coroziune în atmosferă cu un conţinut controlat de bioxid de sulf a fost construit un aparat care permite dozarea continuă a SO_2 prin difuziune din soluţii de sulfit. Umiditatea curentului de aer se reglează, înainte de adaosul de SO_2, cu ajutorul unui dispozitiv de umectare — saturare.
Aparatul permite imitarea diferitelor atmosfere începînd de la o atmosferă rurală slab poluată pînă la o atmosferă industrială impurificate.
Aparatul asigură următorii parametri: umiditate relativă 50—100%, conţinut de SO_2 0,013—1,60 mg/m^3, temperatura 30°C, debitul de aer 45 l/h.

Pietsch, S., Schubert, P. şi Gressmann, K. Korrosion, 6, nr. 5, 1975, p. 3—12.

CHIMIE ANORGANICĂ

Clorurarea bioxidului de titan în prezenţa unor adaosuri. Minereurile de titan folosite pentru producerea titanului metalic prin procedeul bazat pe clorurare, sînt formate din amestecuri de oxizi. În vederea determinării efectului pe care îl exercită oxizii însoţitori, prezenţi sub formă de impurităţi, asupra procesului de clorurare, s-a studiat procesul de clorurare a TiO_2 cu un amestec gazos de Cl_2 şi $CHCl_3$ (1 : 1), în prezenţa următoarelor adaosuri de oxizi: CaO, V_2O_5, FeO, Fe_2O_3, MgO. S-a stabilit că în prezenţa de CaO şi V_2O_5, viteza procesului creşte, atingînd valori maxime la temperatura de 350°C, în cazul unor adaosuri de oxizi de 0,5—1,0% molare.

Golţova, T. F., Ivaşcenţev, I. I., Vasilieva, G. L. şi Bezgreşnaia, N. P., J. Pricl. Him., **49**, nr. 3, mart. 1976, p. 633—635.

Sinteza şi spectrele Mössbauer ale unor compuşi hexacoordinaţi staniu-metal: coeficientul de despicări cuadrupolare parţiale ale compuşilor hexa- şi tetracoordinaţi. Se descrie în articol modul de preparare a unui număr de nouă noi compuşi hexacoordinaţi ai staniului (IV) conţinînd legătura Sn-M, în care, în majoritate, M = $Mn(CO)_5$. Structura combinaţiilor obţinute, ca şi cea a unor combinaţii similare a fost stabilită cu ajutorul frecvenţelor în infraroşu ale grupărilor carbonil şi despicărilor cuadrupolare ale staniului din spectrul Mössbauer utilizînd o sursă de ^{119}Sn. S-a obţinut o corelaţie excelentă între valorile obţinute şi cele prevăzute, caracteristicile de legătură pentru grupările M în hexacoordinaţie fiind aceleaşi cu acelea găsite în tetracoordinaţie.

Bancroft, G. M. şi Sham, T. K., J. Chem. Soc., Dalton Tr., nr. 5, 1976, p. 467—473.

Complecşi carboxilatici ai metalelor din grupa platinei. Studii recente au demonstrat posibilitatea „inserării" bioxidului de carbon în legăturile metal platinic — hidrogen sau metal-carbon. Rezultă fie derivaţi carboxilaţi (LxMOCOR) (R = H, aril) sau acizi metal-carboxilici ($LxMCO_2H$). Complecşii carboxilatici de paladiu, rodiu şi ruteniu prezintă o îmbinare interesantă între stabilitate moderată şi labilitate înaintate, ceea ce îi face deosebit de interesanţi pentru cataliza eterogenă.
Trimerul acetatului palados şi-a găsit utilizarea în sinteza acetatului de vinil din etilenă şi acid acetic, în cuplarea oxidativă a arenelor, arilarea oxidativă a olefinelor, acetoxilarea aromaticilor, oxidarea hexenelor, ciclohexenelor şi ciclohexadienelor. Diferiţii carboxilaţi de rodiu şi de ruteniu catalizează hidrogenarea selectivă (1-alchine la 1-alchene, alcadiene la alchene, 1-alchene la alcani), transferul de hidrogen inter- sau intramoleculari de la alcooli la olefine şi acetilene, carbonilarea aminelor sau hidroformilarea olefinelor.
Mai puţin cunoscută este activitatea catalitică a carboxilaţilor de platină, osmiu şi iridiu, deşi se cunoaşte procesul de decarboxilare a aldehidelor cu ajutorul complecşilor de iridiu.

Dobson, A., Robinson S. D., Platinum Metals Review, **20**, nr. 4, apr. 1976, p. 56—63.

SUBSTANŢE PURE

Proprietăţile fizico-chimice ale oxidului de aluminiu de înaltă puritate. S-au cercetat caracteristicile fizico-chimice şi catalitice ale Al_2O_3 de înaltă puritate, cu un conţinut total de impurităţi (SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O) de maximum 0,01%. Oxidul de aluminiu pur s-a preparat prin descompunerea termică a hidroxidului de aluminiu (boehmit), obţinut prin descompunerea unui alcoxiderivat al aluminiului. S-a stabilit că mărirea temperaturii de descompunere a boehmitului duce la creşterea diametrului porilor particulelor de Al_2O_3, în timp ce volumul total al porilor se menţine constant. În acelaşi timp, activitatea catalitică a probelor creşte, fiind dependentă de gradul de cristalizare a materialului. Activitatea maximă corespunde temperaturii de descompunere de 700°C, cînd în masa Al_2O_3 coexistă două faze cristaline distincte.

Jiřicek, B., Kubiček, K. şi Cirova, A., Chem Prům., **26**, nr. 2, febr. 1976, p. 67—72.

Obţinerea unor pelicule subţiri de telururi mixte de plumb şi staniu prin metoda evaporării în vid. Peliculele subţiri de telururi mixte de plumb şi staniu, $Pb_xSn_{1-x}Te$, prezintă efectul de fotoconductibilitate şi fac parte din categoria semiconductorilor cu o mică lărgime a zonei interzise. Ele se utilizează în special în construcţia aparatelor electronice optice. Obţinerea peliculelor s-a realizat prin evaporarea în vid a unor amestecuri mecanice de telurură de plumb şi telurură de staniu, precum şi a soluţiei solide $Pb_xSn_{1-x}Te$. S-a stabilit că peliculele obţinute au o compoziţie corespunzătoare celei a materialului volatilizat. Creşterea temperaturii de lucru de la 750 la 800°C şi a presiunii reziduale a gazului din spaţiul de lucru (azot) de la 10^{-5} la 10^{-1} torr, practic nu se reflectă asupra compoziţiei peliculelor.

Karasik, S. D., Orlov, J. F., Kurcevskaia, E. O., Hazanovici, I. I. şi Fomina, V. I., J. Pricl. Him., **49**, nr. 3, mart. 1976, p. 497—500.

Prepararea şi proprietăţile aliajului CdTe amorf. Prin depunere în vid se prepară aliajul amorf CdTe; se descriu efectele utilizării de diverse surse. În cazul utilizării evaporării instantanee, materialul sursei trebuie să aibă circa 10% exces cadmiu pentru ca filmul produs să fie pur amorf, cu raport cvasistoichiometric Cd:Te. Se descriu proprietăţile materialului.

Ng, P., Webb, J. B. şi Brodie, D.E., Can. J. Phys., **54**, nr. 4, febr. 1976, p. 446—453.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Determinarea umidităţii îngrăşămintelor prin metoda microundelor. Se prezintă rezultatele privind determinarea umidităţii celor mai importante sortimente de îngrăşăminte chimice (uree, azotat de amoniu, clorură de potasiu, fosfat de amoniu, superfosfat), printr-o nouă metodă fizică, bazată pe utilizarea microundelor. S-a stabilit existenţa unei corelaţii riguroase între umiditatea unui anumit îngrăşămînt şi gradul de extincţie a undelor electromagnetice cu frecvenţa de 94 000 MHz, care trec printr-un strat format din granulele îngrăşămîntului respectiv. Metoda propusă permite efectuarea continuă a determinărilor în instalaţiile industriale. Precizia metodei este suficientă pentru scopuri tehnice.

Lenarcik, A. şi Kraszewski, A., Przem. Chem., **55**, nr. 2, febr. 1976, p. 94—97.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Hidrogenul petrochimic — obţinere, transport şi folosire. Articolul abordează multiple aspecte technico-economice legate de problema hidrogenului pe plan mondial şi în R. F. Germania. În 1974, din producţia mondială de hidrogen, 78% a fost pe bază petrochimică. Procedeele de obţinere a hidrogenului se încadrează în trei clase principale: procese de reformare catalitică de hidrocarburi din gaze naturale pînă la benzine cu p.f. final 200°C; oxidarea parţială de hidrocarburi din gaze naturale pînă la ulei greu, descompunerea termică sau catalitică de hidrocarburi din gaze naturale pînă la fracţiuni de benzine. Sînt indicate desfăşurarea reacţiilor, condiţiile de reacţie, schema proceselor. De asemenea se discută modele pentru conducte de transport. În final sînt schiţate principalele domenii de utilizare a hidrogenului. Se apreciază că pentru 1975—1980, necesarul de hidrogen va creşte cu 7% anual.

Kaske, G., Chem. Ing. Chem., **48**, nr. 2, febr. 1976, p. 95—99.

Obţinerea hidrogenului cu ajutorul reacţiilor termonucleare. Reducerea rezervelor de combustibili fosili a ridicat problema găsirii unor alte surse de energie. Ca urmare, în ultimii ani a fost propus un nou sistem energetic, denumit Hydrogen Economy, care într-adevăr ridică mari probleme tehnologice, dar ar prezenta avantaje sensibile faţă de alte sisteme de energie.
Hidrogenul se obţine prin descompunerea termică a apei cu folosirea de energie nucleară sau termică ca sursă de energie primară. Deoarece această termoliză directă se efectuează la temperatura peste 2000°C s-au pus la punct procese ciclice. Asemenea procese ciclice au fost alese pe baza unor

vaste programe de calcul. Sînt discutate aspecte legate de chimia, termodinamica şi cinetica celor mai cunoscute cicluri termochimice şi greutăţilor tehnologice legate de realizarea lor.

Hofmann, H., Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 2, febr. 1976, p. 87—91.

Un nou procedeu de electroliză a clorurilor alcaline în celule cu diafragmă schimbătoare de ioni. Se prezintă bazele teoretice ale unui nou procedeu de electroliză a NaCl în vederea obţinerii clorului şi hidroxidului de sodiu, bazat pe utilizarea unor celule de electroliză cu spaţiile catodic şi anodic separate prin diafragme, executate din schimbători de ioni. Se dau schemele unor tipuri de celule descrise în literatura de specialitate. Din datele publicate pînă în prezent, rezultă că electroliza NaCl cu diafragme schimbătoare de ioni reprezintă o tendinţă progresivă în industria cloro-sodică şi că este probabil ca într-un viitor apropiat procedeul să fie aplicat la scară industrială.

Dylewski, R. şi Koczmarek, T., Chemik, **29**, nr. 2, febr. 1976, p. 49—51.

CHIMIE ORGANICĂ

Un procedeu continuu pentru sinteza tetrametilplumbului. A fost pus la punct, la scară de laborator, un nou procedeu continuu pentru sinteza tetrametilplumbului, pornind de la clorura de dimetilaluminiu şi oxid de plumb. Procedeul, cercetat într-o aparatură de laborator de construcţie originală (se dă schema), se bazează pe reacţia:

$$4(CH_3)_2AlCl + 2PbO + 2KCl \rightarrow (CH_3)_4Pb + Pb + +2(CH_3ClAl)_2O \cdot KCl,$$

efectuată în prezenţa clorurii de potasiu, cu rolul de donor de electroni. Produsele secundare ale reacţiei se separă sub formă de şlam. În condiţiile optime de lucru (temperatura 120°C, durata 3 ore), randamentul maxim de reacţie reprezintă 24,5% în raport cu plumbul şi 33,2% în raport cu grupele metilice.

Boleslawski, M., Pasynkiewicz, S. şi Synoradzki, L., Przem. Chem., 55, nr. 2, febr. 1976, p. 80—82.

O nouă nomogramă pentru determinarea masei moleculare medii a parafinelor. Determinarea rapidă a masei moleculare medii a parafinelor se poate face cu ajutorul unei noi nomograme, pornind de la cunoaşterea punctului de topire şi a coeficientului de refracţie. Precizia determinării este de ±4%.

Szergenyi, I., Magy. Hem. Lapja, nr. 1, ian. 1976, p. 32—33.

Studiul polarografic şi determinarea simultană a acizilor maleic şi fumaric. Diferenţele între caracteristicile polarografice ale acizilor maleic şi fumaric fac posibilă determinarea polarografică cantitativă a acestor izomeri din aceeaşi soluţie. Metoda a fost verificată în studiul reacţiilor de adiţie a acidului maleic cu amoniac care duc la formarea acidului asparagic.
S-a constatat că la sfîrşitul reacţiei de adiţie rămîne în amestec o cantitate definită de acid fumaric. Această cantitate variază în funcţie de temperatură şi este minimă la 150°C.

Temesvari, I., Kreindl, J., Stefko, B., Pungor, E., Magy. Kem. Lapja, nr. 1, ian. 1976, p. 10—14.

Sinteza stimulantului de germinaţie (±)-Strigol. În articol sînt descrise două căi pentru sinteza octahidroindeno-(1,2-b)furanonei-(Strigol), ca şi a unor stereoizomeri ai acesteia. Această substanţă este un stimulant al germinării seminţelor unei plante semiparazite *(Striga Lutea)*, care produce grave stricăciuni culturilor de cereale, orez şi trestie de zahăr. Aceste seminţe pot sta multă vreme în pămînt, fără să poată fi identificate, pînă cînd germinaţia lor este provocată în contact cu o substanţă stimulatoare emisă de rădăcinile plantelor victime. Autorii au reuşit să obţină în mod sintetic această substanţă stimulatoare, care, după administrare, va provoca dezvoltarea plantei parazite, prezenţa ei putînd fi astfel controlată.

Mac Alpine, G. A., Raphael, R. A., Shaw, A., Taylor, A. W. şi Wild, H. J., J. Chem. Soc., Perkin Tr., nr. 4, 1976, p. 410—416.

MEDICAMENTE

Esterificarea acizilor piridincarboxilici în prezenţa cationiţilor. În vederea producerii preparatului medicamentos parmidin (anginin) — esterul bis-N-metilcarbaminic al 2,6-bisoximetil-piridinei — s-a pus problema elaborării unui procedeu industrial adecvat de esterificare a acidului dipicolinic, deoarece procedeele aplicate în prezent se caracterizează fie printr-un grad de coroziune avansat, fie prin complexitate şi preţul mare al reactivilor. A fost pus la punct un nou procedeu de esterificare a acidului dipicolinic, bazat pe fierberea acestuia cu alcooli (metilic, etilic, butilic) în prezenţa unui cationit, cu rol de catalizator. S-au obţinut esterii corespunzători, cu randamente apropiate de cele teoretice.

Levkoeva, E. J., Mastafanov, L. I., Krasnokutskaia, D. M., Evstratova, M. I., Karpman, I. S., Tubina, I. L., Ivanova, I. L. şi Iahontov, L. N., Him. heterocicl. Soedin., nr. 2, febr. 1976, p. 233—237.

Cercetări privind sinteza de agenţi anticancerosi. I. Azotiperite ale derivaţilor de 9-clormetilfenantren. O serie de derivaţi ai 9-clormetilfenantrenului (substituiţi în una sau mai multe diverse poziţii cu grupări metoxi) sînt obţinuţi prin condensarea cu dietanolamină urmată de tratarea cu clorură de tionil. Materiile prime se prepară prin condensarea Perkin a derivaţilor de *o*-nitrobenzaldehidă cu acizi fenilacetici, urmată de reducerea acizilor nitrofenilcinamici şi sinteza Pschorr. Reducerea acizilor fenantrencarboxilici realizată cu diboran sau alţi agenţi, urmată de tratarea hidroxiderivatului cu $SOCl_2$, duce la clormetilfenantren. Dintre produşii sintetizaţi, unii prezintă toxicitate contra carcinosarcomei Walker 256 şi sistemului tumoral P 388.

Shah, D. O. şi Trivedi, K. N., Indian J. Chem., 13, nr. 12, dec. 1975, p. 1272—1274.

Cercetări privind antibiotice antitumorale. V. Reacţiile mitomycinei C cu ADN studiate prin încercări de fluorescenţa ethidiumului. În cadrul efortului de a găsi antibiotice cu activitate antitumorală, s-a studiat efectul mitomycinei C, agent antitumoral de importanţă clinică, asupra ADN, prin folosirea unei tehnici de măsurare a creşterii fluorescenţei bromurii de ethidium cînd este legată de acizi nucleici bihelicali. Activitatea citotoxică antineoplazică a mitomycinei C este asociată cu fenomenele de reticulare şi alchilare ale ADN, ca şi ruperi de catenă. Se indică porţiunile din antibiotic (aziridină etc.) responsabile de fenomenele de alchilare şi se arată că, spre deosebire de antibioticul streptonigrina, enzimele protectoare superoxid-dimutaza şi catalaza nu sînt inhibate.

Lown, J. W. Begleiter A., Johnson, D. şi Morgan, A. R., Can. J. Biochem., 54, nr. 2, febr. 1976, p. 110—119.

Sinteza N-derivaţilor indolului prin alchilare extractivă. N-Alchilindolii se utilizează în sinteza analogilor indometacinei, preparate cu activitate antiinflamatorie, precum şi pentru efectuarea diferitelor sinteze în seria derivaţilor indolului. A fost pusă la punct o nouă metodă de N-alchilare a indolului şi a derivaţilor acestuia, folosind halogenalchili, în prezenţă de NaOH şi a unor adaosuri de clorură de trimetilbenzilamoniu, cu rol de catalizator. Noua metodă prezintă avantajul că nu este legată de utilizarea unor reactivi relativ scumpi (cum sînt amida de sodiu, hidrura de sodiu) şi nici de folosirea unor cantităţi mari de solvenţi aprotonici dipolari.

Suvorov, N. N., Smuşkevici, I. I., Velejeva, V. S., Rojkov, V. S. şi Simakov, S. V., Him. heterocicl. Soedin., nr. 2, febr. 1976, p. 191—193.

COLORANȚI

Tricarbocianine conținînd în structura cromoforului un ciclu dihidropiranic, dihidrotiapiranic și N-metiltetrahidropiridinic. Au fost sintetizate sărurile dianililor dialdehidei glutaconice, ale căror atomi de α, α'-carbon sînt incluși într-un ciclu dihidropiranic, dihidrotiapiranic sau N-metiltetrahidropiridinic. Prin condensarea sărurilor de dianil obținute cu sarea cuaternară de 2-metilbenzotiazol, s-au sintetizat o serie de coloranți tricarbocianinici, conținînd grupele: epoxidimetilenică, epitiodimetilenică sau N-metilepiminodimetilenică. Se indică rețetele de lucru și se dau caracteristicile fizico-chimice ale compușilor obținuți:

Tolmacev, A. I., Slaminski, I. L., Belaia, J. N. și Radova, E. Z., Him. heterociel. Soedin., nr. 2, febr. 1976, p. 175—178.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Recuperarea benzenului din instalații de anhidridă maleică. Oxidarea catalitică a benzenului la anhidridă maleică, în prezență de aer, are loc cu conversie descrescîndă de la circa 95, la 90% în cursul vieții catalizatorului. Aceasta arată că o cantitate de benzen se pierde conducînd la pierderi de randament în anhidridă maleică; totodată ridică și probleme de poluare a atmosferei, prin gaze care conțin benzen neconvertit.

Soluția economică și ecologică a problemei a fost recuperarea și reciclarea benzenului neconvertit.

În acest scop, gazele provenite de la reactorul de anhidridă maleică după ce sînt spălate într-o coloană cu hidroxid de sodiu, apoi într-o coloană cu apă, sînt încălzite la 40°C și trimise în adsorbitoare cu cărbune activat. Benzenul este adsorbit pe cărbune (cu un randament de adsorbție de 98%), iar gazul, lipsit de substanțe organice, este trimis în aer. Se face o analiză a consumurilor specifice.

Di Cio, Ah, și Gelli, R., Chim. Ind. (Milano). **58**, nr. 2, febr. 1976, p. 95—96.

Reacții de degradare și de izomerizare care se produc în cursul alchilării izobutanului cu olefine ușoare. Trimetilpentanul, produs important prin faptul că ridică cifra octanică de la 100 la 110, se degradează cînd vine în contact cu acid sulfuric concentrat. Tot așa, și unii derivați ai săi și diferiți dimetilhexani suferă degradări și polimerizări în contact cu acid sulfuric concentrat.

Reacțiile de degradare și izomerizare ale trimetilpentanilor și dimetilhexanilor au fost studiate în condiții similare celor din reactoarele industriale de alchilare. Alchilatul obținut conține izobutan, toate izoparafinele rezultate prin alchilarea izobutanului cu olefine C_3—C_5 și hidrocarburile care se dizolvă în faza acidă.

S-au stabilit ecuații cinetice pentru izobutan și fiecare izoparafină C_8 și s-au propus mecanisme de reacții necesare lămuririi mecanismului alchilării.

Doshi, B. și Albright, L. F., Ing. Eng. Chim., Process Des. Dev., **15**, nr. 1, ian. 1975, p. 53—60

CHIMIE ANALITICĂ

Concentrarea și determinarea concomitentă a mercurului, plumbului și cadmiului din apa de mare. În decursul ultimilor ani a devenit actuală problema unui control riguros al conținutului de metale grele (Hg, Pb și Cd), care impurifică în mod frecvent apele mărilor. În acest scop a fost elaborată o metodă de concentrare concomitentă a plumbului, mercurului și cadmiului din apa de mare, prin coprecipitarea acestora cu sulfură de cupru. Precipitarea are loc în proporție de 99% pentru mercur și plumb și de 89% pentru cadmiu. În continuare, determinarea metalelor analizate se face prin metoda de absorbție atomică spectrofotometrică pentru mercur și absorbție atomică flam-spectrofotometrică pentru plumb și cadmiu. Metoda descrisă prezintă o precizie suficientă pentru efectuarea determinărilor curente.

Tihomirova, A. A., Patin, S. A. și Morozov, N. P., J., Anal. Him., **31**, nr. 2, febr. 1976, p. 282—285.

Reacția aluminiului cu cromazurolul S. Cromazurolul S se utilizează pentru determinarea fotometrică a aluminiului. Deoarece chimismul reacției dintre cromazurolul S și Al nu este total elucidat, autorii au cercetat influența variației *p*H-ului soluției analizate asupra naturii complecșilor de Al formați. S-a stabilit că la valori ale *p*H-ului cuprinse între 4,3 și 5,1, uzuale pentru metoda de analiza aplicată, aluminiul reacționează sub formă de ion Al^{3+} și pune în libertate cîte un proton din două particule de cromazurol S, aflate sub forma H_2R^{2-}.

Tihonov, V. N. și Maximova, T. M., J. Anal. Him., **31**, nr. 2, febr. 1976, p. 286—291.

Coloranți azinici ca indicatori iodometrici. Soluții 0,1% din Wool Fast Blue BL (Supraanol Blue BL conc. Bayer) și Wool Fast Blue GL (Supranol Blue GL 200% Bayer), coloranți azinici (index 50315 și 50320), se comportă foarte satisfăcător ca indicatori în titrări iod-tiosulfat sau iod-arsen(III). Soluția de indicator este ușor de preparat, stabilă pe perioade lungi, poate fi adăugată la începutul titrării și poate fi utilizată în prezența a circa 20% NaCl și 50% etanol.

Rao N. V., Prasad K. M. M. și Ramana P. V., J. Indian. Chem. Soc., **52**, nr. 11, nov. 1975, p. 1051—1052.

O contribuție la identificarea antidiabeticului oral tolbutamida. I. Tolbutamida, un antidiabetic oral eficace, este identificat, după diferite farmacopee, printr-o reacție de culoare care se bazează pe reacția dintre *n*-butilamină — rezultată în urma unei hidrolize acide- și 4-nitroanilină diazotată. Nu se cunoaște originea culorii roșii caracteristice.

Autorii studiului efectuat sînt de părere că coloratia formată se datorește unui amestec de opt substanțe roșii, respectiv galbene, care pot fi separate prin metode cromatografice (pe coloană și pe strat subțire). Structura combinațiilor izolate a fost stabilită prin spectroscopie și sinteze. Componentele izolate sînt pentazodienă, cinci triazine și doi nitroderivați. Se dau schemele de fragmentare a substanțelor.

Oelschläger, H. și Blume, H., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.), **26**, nr. 2, mart. 1976, p. 303—312.

Aplicarea cromatografiei de lichid la preparate farmaceutice; separarea, identificarea și dozarea cafeinei, fenacetinei și aminofenazonei. Se descriu condițiile experimentale ale unei bune separări, detecții și determinări a cafeinei, fenacetinei și aminofenazonei prin cromatografie de lichid. Se folosește un cromatograf Du Pont model 820, cu coloană Sc X (1 m×2,1 mm d.i.), la 40°C, cu Na_2SO_4 0,15 m în NaOH 0,05 m și metanol ca faze mobile și eluare cu gradient linear la 2%/min. Ca revelator se folosesc UV la 254 nm. Se descriu tehnica de lucru, prepararea standardelor etc. Metoda este de mare precizie, simplitate și rapiditate.

Quercia. V. Boll. Chim. Farm. (Italia), **115**, nr. 1, ian. 1976, p. 31—33.

Determinarea ciclohexanonei și ciclohexanolului din aer cu ajutorul cromatografiei de gaze. A fost pusă la punct o variantă îmbunătățită de dozare a ciclohexanonei și ciclohexanolului din aer. Metoda se bazează pe absorbția celor doi compuși pe cărbune activat, urmată de desorbție prin eluare cu sulfură de carbon și de cromatografierea eluatului. Îmbunătățirea propusă constă în folosirea unui reactiv standard interior cu caracteristici mai avantajoase (*p*-cimenul, folosit anterior, care reacționează parțial cu ciclohexanona, s-a înlocuit cu brombenzen) și în utilizarea unei cantități mai mari de sulfură de carbon la eluare. Se descrie metoda de analiză, care este rapidă și are un grad de precizie deosebit de ridicat.

Hovorka, J., Chem. Prům., **26**, nr. 2, febr. 1976, p. 75—79.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid şi de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI.

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

APE REZIDUALE. POLUARE

Procedeul Holmes-Stretford de captare a hidrogenului sulfurat din gazele de ardere şi tehnologice. Procedeul Holmes-Stretford de captare a H_2S din gaze se bazează pe spălarea cu soluţii de carbonat şi bicarbonat de sodiu a gazelor impurificate, urmată de oxidarea NaHS formate pînă la sulf elementar cu ajutorul sărurilor de vanadiu. Procedeul asigură atingerea unui grad înaintat de desulfurare (de peste 99,99%). O caracteristică importantă a procesului constă în faptul că absorbţia H_2S se poate efectua în condiţii industriale dificile şi deosebit de variate. În prezent, pe plan mondial, funcţionează 31 de instalaţii de desulfurare a gazelor bazate pe procedeul Holmes-Stretford, altele fiind în fază în proiectare şi construcţie.

Atkinson, J. P., Chemik, **39**, nr. 2, febr. 1976, p. 47—49.

COSMETICĂ

Fenilacetaldehida şi *p*-fenilacetaldehida. Autorul studiază comportarea la solubilizarea în alcool benzilic şi în alţi solvenţi a fenilacetaldehidei şi a *p*-fenilacetaldehidei, două substanţe clasice folosite la prepararea unor parfumuri. Datorită tendinţei acestor substanţe de a polimeriza, se pare că soluţiile lor sînt mai complicate decît s-a crezut pînă acum. Cu ajutorul analizelor şi a determinărilor de vîscozitate şi de capilaritate s-a determinat natura combinaţiilor care iau naştere la solubilizarea celor două substanţe, ca şi a *p*-metilfenilacetaldehidei. S-a studiat de asemenea comportarea fenilacetaldehidei în o serie de alţi solvenţi, în care aceasta arată aceeaşi tendinţă de polimerizare. Apa are o acţiune stabilizatoare asupra fenilacetaldehidei proaspăt preparate, datorită, probabil, formării unui hidrat, stabilitatea menţinîndu-se însă într-un domeniu restrîns de temperatură.

Müller, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, nr. 4, mart. 1976, p. 99—101.

DIVERSE

Ioni metalici făcuţi inofensivi prin formare de chelaţi şi aplicaţii în chimia tehnologică. Ionii metalici conţinuţi în apă sau în diferite soluţii pot avea acţiuni nocive în anumite procese. Autorul se ocupă cu acele procedee în care ionii metalici sînt legaţi în chelaţi prin tratare cu reactivi ca acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), acidul dietilendiaminopentaacetic (DTPA), acidul nitrilotriacetic (NTA), acidul N-hidroxietildiaminotriacetic (HEDTA) şi acidul 1,3-diamino-2-propanoltetraacetic (DTA). Aceşti reactivi pot fi utilizaţi fie în forma acidă, fie ca săruri de Na,K sau NH_4. Complecşii formaţi cu ionii metalici nu mai ionizează şi nu mai precipită cu substanţele cu care obişnuit dau precipitate greu solubile. În articol sînt descrise aplicaţii ale procedeului în industria ierbicidelor şi insecticidelor, a pielei, coloranţilor şi lacurilor, în industria materialelor de construcţie şi a hîrtiei, ca şi la îmbunătăţirea calităţilor uleiurilor şi grăsimilor industriale.

Kreuter, R., Seifen-Ole-Fette-Wachse, nr. 2, febr. 1976, p. 48—49.

Compuşii chimici în etiologia îmbolnăvirilor profesionale canceroase. I. Compuşii cancerigeni anorganici. Se prezintă compuşii anorganici care pot provoca îmbolnăviri profesionale de natură canceroasă. Printre acestea se numără: substanţele radioactive, o serie de elemente metalice şi compuşii acestora (Cr, Ni, Co, As, Be, Cd, Zn, Se, Pb), precum şi azbestul sub formă de pulbere. Se indică limitele admise de iradiere şi concentraţiile limită ale metalelor şi compuşilor metalici din seria arătată, conform normativelor din diferite ţări.

Pojda, E., Drzazga, Z. şi Dziwiski, A., Chemik, **29**, nr. 2, febr. 1976, p. 52—55.

Noi rezultate de cercetări cu privire la produse obţinute prin uscare prin pulverizare. I. Procesul de uscare prin pulverizare este foarte adecuat pentru produse greu solubile în apă. El permite trecerea unor substanţe active din stare cristalină în stare amorfă, deci se potriveşte la obţinerea de preparate care au la bază compuşi macromoleculari indiferenţi. Caracterul amorf poate fi identificat prin diferite metode: microscopie de polarizare, spectroscopie de raze X, determinare de punct de topire şi analiză termodiferenţială, microscopie electronică etc.
Sînt indicate o serie de produse farmaceutice obţinute din soluţii apoase sau organice prin uscarea prin pulverizare.

Nürnberg, E., Pharm. Ind., **38**, nr. 1, ian. 1976, p. 74—82.

Coloane de separare prin distilare în laborator, pentru separări de mare eficacitate. În articol este descrisă o coloană de distilare (Spaltrohr Kolonne) construită în întregime din sticlă. Coloana este formată din două tuburi concentrice, unul drept prin care se ridică vaporii şi altul în spirală, prin care curge lichidul. Coloana prezintă o serie de avantaje, cum ar fi: automatizarea completă a lucrării, atingerea unor presiuni sub 0,001 torr în vasul de distilare, chiar la separări de înaltă precizie, solicitarea termică deosebit de redusă a produselor de separat, permiţînd o distilare foarte îngrijită chiar la substanţe termic sensibile şi altele. Se descrie aparatura şi, ca exemplificare, utilizarea ei la elucidarea unor probleme de separare, demonstrînd eficacitatea metodei cu ajutorul analizelor de cromatografia de gaze.

Fischer W. G., Chem. Lab. Betrieb (Frankfurt. a. M.), nr. 2, febr. 1976, p. 42—46.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

UNIVERSITATEA
"BABEŞ-BOLYAI"
CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE

LABORATORUL DE CERCETĂRI DE CHIMIE ANALITICĂ

produce pentru :

- laboratoare uzinale
- unităţi de cercetare
- unităţi de învăţămînt

electrozi-membrană ion-selectivi

PENTRU DETERMINĂRI POTENŢIOMETRICE DIRECTE DE CONCENTRAŢII ALE IONILOR DE Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-, CN^-, S^{2-}, Ag^+ şi Hg^{2+} • UTILIZABILI CA ELECTROZI INDICATORI ÎN TITRĂRI POTENŢIOMETRICE

Prin folosirea

ELECTROZILOR-MEMBRANĂ ION-SELECTIVI

- se pot determina cationii (Ag^+, Hg^{2+}), anionii (Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-, CN^- şi S^{2-}) şi gazele (HCN, H_2S, NH_3)
- se pot înlocui metodele analitice clasice mai puţin precise şi lente
- se elimină din fluxul analizei etapele de lungă durată: filtrare, cîntărire, distilare etc.

Utilizarea

ELECTROZILOR-MEMBRANĂ ION-SELECTIVI

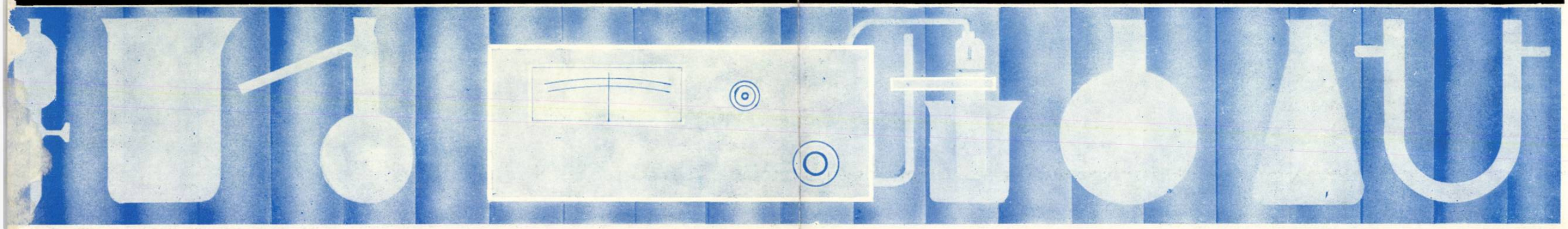
- permite efectuarea de determinări în soluţii colorate, cu suspensii sau vîscoase
- nu necesită echipament de măsură deosebit (sînt adaptabili la orice tip de *p*H-metru)
- înlesneşte determinări în afara laboratorului
- facilitează determinări dintr-o mare varietate de probe: soluri, ape, fluide biologice, băi de acoperire galvanică, alimente etc.

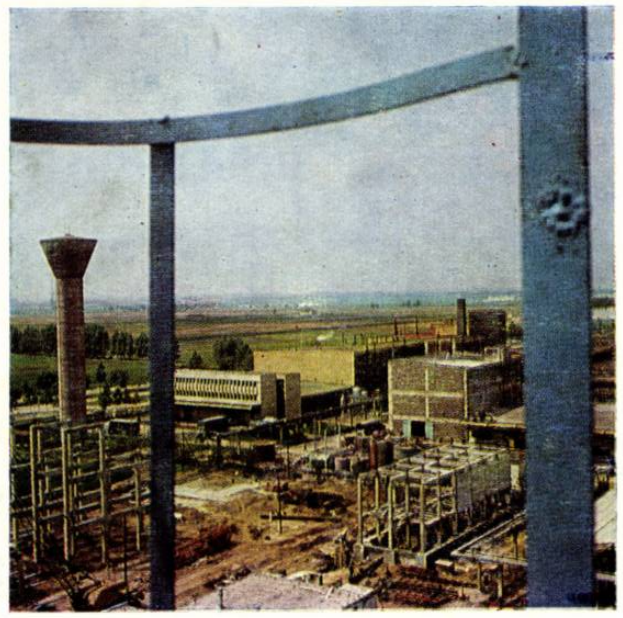
ELECTROZII-MEMBRANĂ ION-SELECTIVI

- funcţionează într-un domeniu larg de concentraţii:
  - Cl^- : 10^0 — 10^{-5}M Cl^-/l
  - Br^- : 10^0 — 10^{-6}M Br^-/l
  - SCN^- : 10^0 — 10^{-6}M SCN^-/l
  - I^- : 10^0 — 10^{-7}M I^-/l
  - CN^- : 10^{-2} — 10^{-6}M CN^-/l
  - S^{2-} : 10^0 — 10^{-7}M S^{2-}/l
  - Ag^+ : 10^0 — 10^{-6}M Ag^+/l
  - Hg^{2+} : 10^{-2} — 10^{-8}M Hg^{2+}/l
- necesită un volum mic de probă pentru analiză
- au o viteză de răspuns mare, putînd fi deci utilizaţi în măsurători cinetice, în automatizarea controlului unor procese tehnologice
- sînt uşor de folosit şi întreţinut (se păstrează în stare uscată)
- sînt stabili între 0—90° şi *p*H=0—14
- pot fi utilizaţi în soluţii apoase, parţial apoase sau neapoase (corpul este confecţionat din polipropilenă)
- interferenţele pentru:
  - Cl^- : S^{2-}, CN^-, I^-, Br^-
  - Br^- : S^{2-}, I^-
  - SCN^- : I^-, Br^-
  - I^- : S^{2-}
  - CN^- : S^{2-}, I^-, Cl^-
  - S^{2-} : —
  - Ag^+ : Hg^{2+}
  - Hg^{2+} : Ag^+

  pot fi evitate sau eliminate în mod simplu, în funcţie de natura şi proveniența probei.

CONSULTAŢII TEHNICE ŞI INFORMAŢII SUPLIMENTARE SE POT OBŢINE LA LABORATORUL DE CERCETĂRI DE CHIMIE ANALITICĂ • TELEFON: 26669 • CLUJ-NAPOCA





ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ „SINTEZA" Oradea

Întreprinderea chimică SINTEZA — Oradea provine dintr-o grupare succesivă a unor făbricuțe chimice, întemeiate în primele decenii ale acestui secol — „Vesta", „A. Zanke-Söhne" și Uzina de lacuri și vopsele „Transilvania".

Între anii 1922—1930 s-au produs clorură de etil, uleiuri sicative, eter, vopsele pentru piele, extracte din plante medicinale etc.; s-a condiționat aspirina. De asemenea una din fabrici a produs vopsele care s-au bucurat de un bun renume.

După anul 1930 la acestea s-au adăugat acid boric, gluconați de calciu, morfină, ser fiziologic, detergenți, ulei de ricin.

Dintre evenimentele mai importante din istoricul întreprinderii subliniem: producerea în 1946 a primelor cantități de oxid roșu de fier și a pigmenților anorganici; fabricarea în 1949 a primelor șarje de aspirină românească; între anii 1950—1965 s-au pus bazele fabricării clorurii de metil, acidului benzoic, benzoatului de sodiu; între 1964—1965 s-a dezvoltat producția de antidăunători; introducerea în fabricație, în perioada 1955—1960, a sortimentelor noi de vopsele pe bază de rășini sintetice.

PRINCIPALELE PRODUSE

- *acid salicilic tehnic și farmaceutic, acid acetilsalicilic, benzoat de sodiu, acid benzoic, clorură de etil și de metil, bromură de etil și de metil;*
- *insecticide organofosforice: Carbetox, Sintox, Sinoratox, Cimexan;*
- *lacuri și vopsele pe bază de ulei și rășini sintetice pentru industrie și consum;*
- *pigmenți anorganici de precipitare și calcinare (galben de crom, verde de crom, tetraoxicromat de zinc, cromat de zinc, albastru de fier, oxid negru de fier, oxid roșu de fier, oxid verde de crom, fosfat de zinc, fosfat de crom, silicocromat bazic de plumb);*
- *materiale de umplutură: azbest, barită, cuarț pentru sortimente speciale de lacuri și vopsele;*
- *diverse ambalaje.*

Aproximativ 80% din produsele de sinteză organică ale întreprinderii sînt exportate în Austria, Anglia, Belgia, R. P. Bulgaria, Elveția, Franța, Grecia, Italia, R. S. F. Iugoslavia, URSS, R. P. Ungară, R. P. Chineză, India, Pakistan, Brazilia, R. A. Egipt etc.

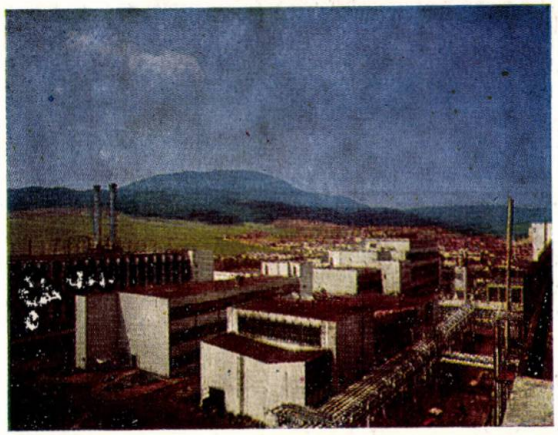
Experiența uzinei în producerea de acid acetilsalicilic, acid benzoic și benzoat de sodiu a servit ca bază de proiectare a unor instalații în India, R. P. D. Coreeană, R. A. Egipt etc.

În prezent Întreprinderea chimică SINTEZA dispune de patru secții:

sinteza organică, organofosforice, lacuri și vopsele, pigmenți anorganici.

SINTEZA — Oradea este astăzi cel mai mare producător de pigmenți organici din țară, al doilea producător de lacuri și vopsele, unicul producător de pesticide organofosforice.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI * BUCUREȘTI * BD. ION ȘULEA 246.



ÎNTREPRINDEREA DE COLORANȚI COLOROM—Codlea

În anul 1921 s-a înființat la Codlea o „moară de coloranți" care în 1938 a devenit „Colorom" — fabrică de produse chimice unde se ambalau coloranți concentrați importați din străinătate.

Dezvoltarea sistematică a întreprinderii de la Codlea a început abia în anul 1955 cînd a luat ființă secția de benzidină la care s-au adăugat în următorii patru ani secțiile de betanaftol, alfanaftilamină și anilină, acid naftionic și altele. În perioada 1955—1960 au fost puse în funcțiune mai multe ateliere pentru fabricarea produselor intermediare necesare sintezei de coloranți, industriei de cauciuc, precum și pentru industria farmaceutică. Anul 1961 aduce punerea în funcțiune a secției de coloranți azoici încheind și prima mare fază de dezvoltare a întreprinderii.

Etapa 1961—1965 este marcată prin apariția noilor secții de mare capacitate pentru fabricarea anilinei, betanaftolului și antioxidantului fenilbetanaftilamină. Totodată au luat ființă numeroase unități auxiliare.

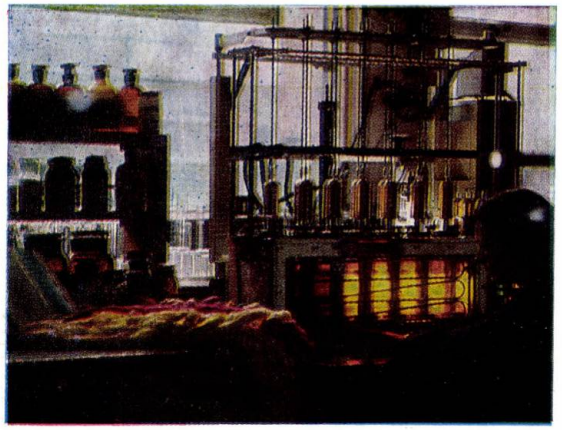
Între anii 1965 — 1969 au intrat în funcțiune instalațiile de acid metanilic — meta-aminofenol și de acid H.

Cea mai importantă etapă din istoricul întreprinderii este cuprinsă între anii 1971—1975. „Colorom" se îmbogățește cu noi și importante obiective cum sînt: instalațiile de coloranți de sulf, pigmenți organici, violet metil, coloranți antrachinonici, produse intermediare, Dispersil, Retarder, nigrozină, Antioxidant H; totodată se mărește capacitatea de fabricare a coloranților azoici.

Datorită sprijinului acordat de cercetătorii de la Institutul de cercetări chimice-București, procesele tehnologice sînt perfecționate, apar noi linii de fabricație care contribuie la obținerea unor produse de calitate superioară competitive pe piața mondială.

• COLOROM • COLOROM • COLOROM • COLOROM • COLOROM •

PRODUSELE OFERITE DE „COLOROM" — CODLEA



COLORANȚI ORGANICI

de sulf, direcți și direcți rezistenți la lumină, acizi, acizi cu rezistență superioară și acizi cromatabili, bazici și bazici speciali, de cadă, pentru piele, hîrtie și lemn, semilînă, reactivi, de dispersie, GALLUS pentru uz casnic

PIGMENȚI

organici pentru mase plastice, cerneluri, lacuri și vopsele; tip MICRODIS pentru imprimare textilă, vopsirea în masă a viscozei și a fibrelor poliesterice, piele sintetică

INTERMEDIARI

organici pentru sinteza coloranților și pigmenților organici; pentru industria de medicamente și uz zooveterinar

PRODUSE AUXILIARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

BUNURI DE CONSUM

„COLOROM" — CODLEA PE MERIDIANELE GLOBULUI

Peste 50% din producția de COLORANȚI direcți și direcți rezistenți, de sulf, acizi și acizi rezistenți, bazici și bazici speciali, reactivi, și *PIGMENȚI* MICRODIS pentru imprimare textilă

SE EXPORTĂ în numeroase țări ca: URSS, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, R. P. Bulgaria, R. P. Polonă, Olanda, Pakistan, Iran, R. S. Vietnam, SUA, Anglia și altele.

Colorom CODLEA

„COLOROM" — *Codlea este bine cunoscut peste hotare prin produsele sale intermediare organice* — îndeosebi BETANAFTOL — în R. P. Chineză, R. D. Germană, Danemarca, SUA, Franța, Canada.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI * BUCUREȘTI * BD. ION ȘULEA 246

VEB Hochvakuum Dresden

EXPORTATOR:

INVEST EXPORT

Întreprindere de comerț exterior
a R. D. Germane
DDR — 108 Berlin
Str. Johannes Dieckmann 7—9
Telefon 2240; Telex: 0112695 diai dd

INFORMAȚII REFERITOARE LA EXPORT:
Ambasada R. D. Germane în R. S. România
Reprezentanța comercială
TKB INVEST-EXPORT
București 59
Str. Compozitorilor nr. 30 , sc. A

LIOFILIZAREA — ÎN SLUJBA PROGRESULUI TEHNIC

Menținerea și apărarea vieții omenești sînt scopuri majore ale unităților pentru ocrotirea sănătății precum și ale unităților de producție medico-farmaceutică. Un loc important îl ocupă conservarea preparatelor sensibile la modificări de temperatură.

Folosirea diagnosticului biologic, a vaccinurilor, serurilor și antibioticelor constituie centrele de greutate ale medicinii contemporane. Pentru conservarea acestor preparate sînt indicate instalațiile de liofilizare (pentru 5, 15 și 50 kg) din nomenclatorul nostru.

PUBLICOM

Tîrgul Internațional Leipzig

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Ediția de toamnă

5—12 septembrie 1976

În atenția specialiștilor în fire și fibre chimice!

Producția mondială de fire și fibre chimice crește continuu. Întreprinderi renumite din circa 20 de țări prezintă la Tîrgul Internațional de la Leipzig noi sortimente de fire și fibre chimice care asigură o privire de ansamblu asupra acestei ramuri a industriei chimice.

Cu această ocazie vor fi organizate conferințe de specialitate, consultații și acțiuni de informare a beneficiarilor.

Unități de specialitate vor prezenta oferte referitoare la tehnica modernă în industria textilă și pentru industria confecțiilor.

Informații privind călătoria și permisele pentru vizitarea tîrgului se pot obține de la ONT — Carpați sau de la Reprezentanța Comercială a Ambasadei R. D. Germane în R. S. România, Calea Dorobanților nr. 14, București.

INTERNATIONAL FAIR

LEIPZIG

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Autumn edition

5—12 September 1976

ROMANIA

IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL FAIR LEIPZIG '76 BY ITS FOREIGN TRADE COMPANIES:

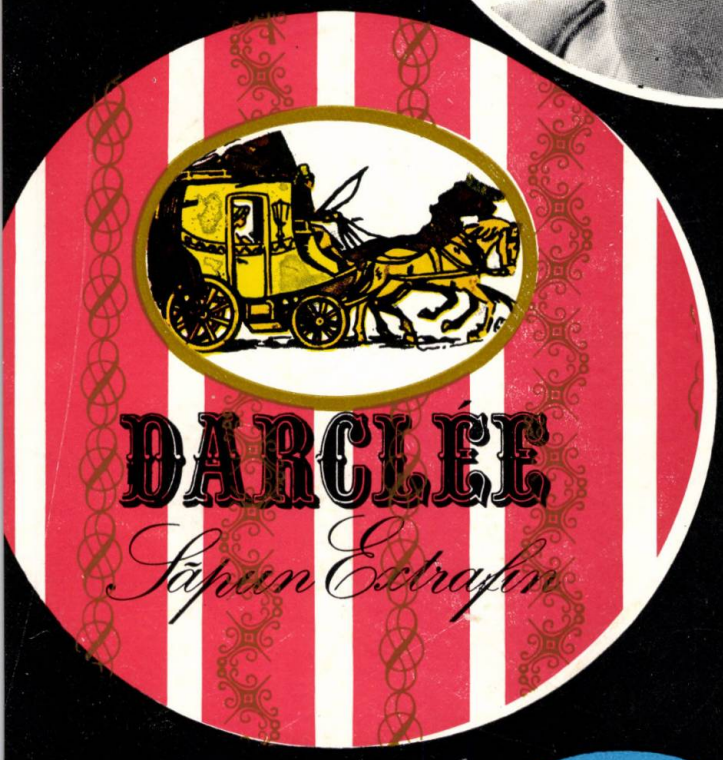
- ☐ CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.
- ☐ DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns.
- ☐ PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Hall No 2 and DRESDNERHOF where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

PUBLICOM

Cosmetic toilet soaps

Soaps for beautiful women



blue danube

BLUE DANUBE
extra soap

THE TOILET SOAPS MADE FROM SUPERIOR RAW MATERIALS COMPETE WITH THE HIGHEST QUALITY SOAPS OF THE COUNTRIES SPECIALIZED IN.

COSMETIC TOILET SOAPS TESTED BY THE HIGH MEDICAL STAFF ARE COMPATIBLE WITH EPIDERMIS.

STELA

Producer: "STELA" SOAP WORKS — 54, Şos. Colentina; Telephone: 35 03 66
Telex: 11711 issbr; Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT BUCUREŞTI

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185;
P.O.B.: 525; Bucharest — ROMANIA

TECHNICAL RUBBER ITEMS

INDISPENSABLE
FOR
INDUSTRY
AGRICULTURE
HOUSEHOLD

Producer

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR RUBBER AND
PLASTICS
PROCESSING
181, Şos. Olteniţei
Bucharest — ROMANIA

Exporter

DANUBIANA
202 A, Spl. Independenţei
Telephone: 49 50 60
Telex: 11489, 11748.
11842 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest—ROMANIA

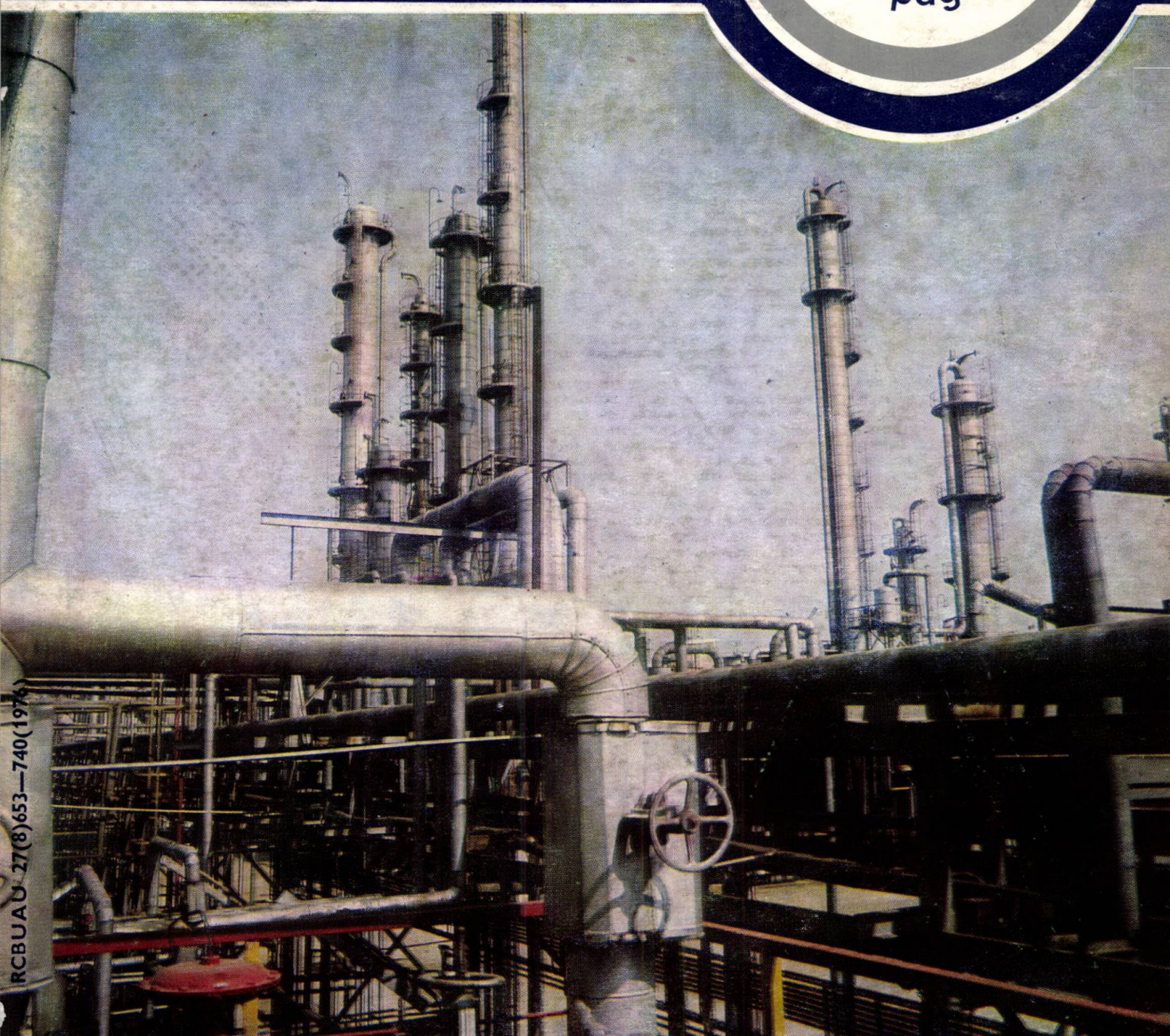
TUBES and HOSES	with various sizes for low, medium and high pressure
CONVEYER BELTS and V-BELTS	of various types and sizes
OIL-RETAINER RINGS and SEALING ELEMENTS	with high chemical, physical and mechanical qualities
HOUSEHOLD UTENSILS	in a wide range of assortments

1996

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* august 1976 *
8
* vol. 27 * pag. 653-740



RCBUAU 27(8)653—740(1976)

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

Romanian Sodium and Chlorosodium Products

Romania, with its inexhaustible rock-salt reserve, is one of the main producers and exporters of sodium and chlorosodium products in the world.

SODA ASH (SODIUM CARBONATE)

- Light
- Heavy

CAUSTIC SODA (SODIUM HYDROXIDE)

- Solid
- Flakes
- Liquid

SODIUM BICARBONATE

- Food Grade
- Pharmaceutical Grade

CHLORINE

- Liquid

SODIUM DICHROMATE
SODIUM SILICATE

- Alkaline
- Neutral

These products are exported to many countries in Europe, Asia, Africa, and America through

CHIMIMPORTEXPORT BUCUREȘTI

CHIMIMPORTEXPORT

Foreign Trade Company

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16 06 36
• Telex: 011184, 011185 • P.O.B.: 525
• Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

august 1976 • 8 • vol. 27 • pag. 653-740

* * *

Vizita tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Pavilionul chimiei din cadrul Tîrgului de mostre de bunuri de consum din Capitală.

M. IOVU şi ST. RADU

Azomonoeteri. I. Condensarea azobenzen-4-oxizilor de sodiu cu 4-clormetiltoluenul 653

K. LAL şi S. P. GUPTA

Formarea chelaţilor 5-cloro-2-hidroxi-4-metilacetofenonoximei cu diverşi ioni metalici bivalenţi 657

M. MIHĂILESCU, R. LIPKOVICS, I. PREDA, I. ANTONESCU şi M. GEORGESCU

Stabilirea conţinutului de hidrocarburi aromatice C_9 din benzinele de reformare catalitică. I. Potenţialul de pseudocumen 661

M. IENCIU, N. PANAIT şi I. CONSTANTIN

Cercetări experimentale privind prelucrarea şisturilor bituminoase indigene cu HCl în vederea obţinerii Al_2O_3. II 664

FL. URSEANU, L. FLORU şi M. SOSCHIN

Posibilităţi de valorificare în domeniul coloranţilor a deşeului de nitroxileni de la fabricarea xilinei 668

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOŞ şi CS. BOLLA

Acumulatorul sodiu-sulf 673

I. TINCU, M. COVACI şi E. SEGAL

Stabilitatea termică a superfosfatului. II. Cinetica descompunerii termice a fosfatului monocalcic monohidrat 678

O. IORDACHE

Dinamica sistemelor disperse. I. Calculul fluxului de particule 682

R. Z. TUDOSE şi V. NICU

Transfer de masă şi de căldură însoţit de reacţie chimică necatalitică în sisteme solid-fluid. II. Factorii de eficacitate şi instabilitatea proceselor 685

I. CURIEVICI şi ŞT. UNGUREANU

Modelul matematic al unei instalaţii multietajate de evaporare 689

A. LECA

Calculul termic şi indicii de calitate ai aparatelor schimbătoare de căldură 1—2 693

GR. POPA, V. DUMITRESCU şi I. C. CIUREA

Studiul spectrofotometric al complexului molibdenului (VI) cu izopropilnoradrenalină 701

B. TOMI şi C. MANOLIU

Determinarea prin spectrofotmetrie de absorbţie atomică a zincului depus pe suport de cărbune activ 704

R. BULĂCEANU şi P. DUMITRESCU

Analiza impurităţilor în sticle prin spectrometrie de masă 707

V. NISTREANU

Studiul spectrofotometric al reacţiei Be(II) cu doi derivaţi azosalicilici 709

EC. SZÖCS şi ŞT. SZÖCS

Determinarea fotocolorimetrică a Si, P, Cr, Ni şi Mo din oţeluri şi fonte dintr-o singură soluţie de bază 713

C. COCIAŞU, A. COBZARU şi N. IOANESI

Purificarea catalitică a gazelor de eşapament ale automobilelor 716

SCURTE COMUNICĂRI

D. CEAUŞESCU şi N. LEIBOVICI

Determinarea succesivă, rapidă, în aceiaşi probă, a amoniului şi a potasiului din îngrăşămintele mixte 722

E. CUREA, M. FĂGĂRĂŞAN

Cromatografia în strat subţire în analiza medicamentelor. Identificarea prometazinei alături de clordiazepoxid, meprobamat şi barbiturice 723

• Perfecţionare profesională • Metode de optimizare IV 724
• Noutăţi pe meridiane 728 • Din ţările socialiste 734
• Documentare 735 • Recenzii 706, 734 • Brevete 656, 672, 684, 692, 721

Coperta: Combinatul petrochimic-Brazi. Vedere parţială

INHALT

* * *

Besuch des Genossen Nicolae Ceauşescu beim Chemie-Pavillion der Bukarester Mustermesse für Konsumgüter

M. IOVU, ST. RADU
Azomonoäthere .I. Kondensation der Natrium-Azobenzol-4-Oxyde mit 4-Chlor-Methyltoluol 653

KM. LAL, S. P. GUPTA
Bildung der Chelate des 5-Chloro-2-Hydroxi-4-Methyl-Azetophenoxims mit verschiedenen metallischen bivalenten Ionen 657

M. MIHĂILESCU, R. LIPKOVICS, I. PREDA, I. ANTONESCU, M. GEORGESCU
Festlegung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen C_9 in Benzinen der katalytischen Krakung. I. Pseudocumen 661

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN
Versuchsforschung in bezug auf die Verarbeitung des einheimischen Brandschiefers mit HCl im Hinblick auf die Gewinnung von Al_2O_3. II 664

FL. URSEANU, L. FLORU, M. SOSCHIN
Möglichkeiten der Verwertung des bei der Herstellung des Xylens im Bereich der Farbstoffe anfallenden Nitroxylens 668

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOS, CS. BOLLA
Natrium-Schwefel-Akkumulator 673

I. TINCU, M. COVACI, E. SEGAL
Wärmebeständigkeit des Superphosphats. II. Kinetik des Wärmeabbaus des monohydrierten Monocalciums 678

O. IORDACHE
Dynamik der dispergierten Systeme. I. Berechnung des Partikelflusses 682

R. Z. TUDOSE, V. NICU
Massen- und Wärmetransfer begleitet von einer nichtkatalytischen chemischen Reaktion im Fest-Flüssig-System .II. Faktoren der Effizienz und Unstabilität der Prozesse 685

I. CURIEVICI, ST. UNGUREANU
Mathematisches Modell einer mehrstufigen Verdampfungsanlage 689

A. LECA
Wärmeberechnung und Gütekennzeichen der Wärmeaustauscherapparate 1—2 693

GR. POPA, V. DUMITRESCU, I. C. CIUREA
Spektrophotometrische Untersuchung des Molybdänkomplexes (IV) mit Isopropylnoradrenalin 701

B. TOMI, C. MANOLIU
Nachweis des auf einen Aktivkohlenträger abgesetzten Zinks durch atomare Absorbtionsspektrophotometrie 704

R. BULACEANU, P. DUMITRESCU
Analyse der Verunreinigungen in Glas durch Massenspektrometrie 707

V. NISTREANU
Spektrophotometrische Untersuchung der Be-Reaktion (II) mit zwei Derivaten des Azosalicyls 709

EC. SZÖCS, ST. SZÖCS
Photokolorimetrische Bestimmung des Si, P, Cr, Ni und Mo in Stahl und Roheisen in einer einzigen Grundlösung 713

C. COCIASU, A. COBZARU, N. IOANESI
Katalytische Reinigung der Auspuffgase der Kraftfahrzeuge 716

KURZREFARATE

D. CEAUŞESCU, N. LEIBOVICI
Sukksesive Schnellbestimmung des Ammoniums und des Kaliums in Mischdüngemittel, in der gleichen Probe 722

E. CUREA, M. FĂGĂRĂŞAN
Chromatographie in Dünnschicht in der Analyse der Arzneimittel. Nachweis des Prometazins neben chlordiazepoxyd, Meprobamt und Barbiture 723

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

La visite du Camarade Nicolae Ceauşescu au Pavillion de la Chimie, a la foire d'echantillons de biens de consommation de Bucarest

M. IOVU, ST. RADU
Azomonoéthers. I. La condensation des azobenzène-4-oxydes de sodium avec le 4-chloreméthyltoluène 653

KM. LAL, S. P. GUPTA
La formation des chélates de la 5-chloro-2-hydroxy-4-méthyl acétophénoneoxime avec différents ions métalliques bivalents 657

M. MIHĂILESCU, R. LIPKOVICS, I. PREDA, I. ANTONESCU, M. GEORGESCU
L'établissement de la teneur en hydrocarbures aromatiques C_9 des essences de reforming catalytique. I. Le pseudocumen 661

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN
Recherches expérimentales concernant la transformation des schistes bitumineux indigènes avec du HCl en vue de l'obtention de l'Al_2O_3. II. 664

FL. URSEANU, L. FLORU, M. SOSCHIN
Possibilités de mise en valeur dans le domaine des colorants du déchet de nitroxylènes résulté de la fabrication du xylène 668

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOS, CS. BOLLA
L'accumulateur sodium-soufre 673

I. TINCU, M. COVACI, E. SEGAL
La stabilité thermique du superphosphate. II. La cinétique de la décomposition thermique du phosphate monocalcique monohydraté 678

O. IORDACHE
La dynamique des systèmes dispersés. I. Le calcul du flux de particules 682

R. Z. TUDOSE, V. NICU
Transfert de masse et de chaleur accompagné par une réaction chimique non-catalytique dans les systèmes solide-fluide. II. Les facteurs d'efficacité et d'instabilité des processus 685

I. CURIEVICI, ST. UNGUREANU
Le modèle mathématique d'une installation multiétage d'évaporation 689

A. LECA
Le calcul thermique et les indices de qualité des appareils échangeurs de chaleur 1—2 693

GR. POPA, V. DUMITRESCU, I. C. CIUREA
Etude spectrophotométrique du complexe du molybdène (VI) avec l'isopropylnoradrénaline 701

B. TOMI, C. MANOLIU
Détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique du zinc déposé sur support de charbon actif 704

R. BULACEANU, P. DUMITRESCU
L'analyse des impuretés dans les bouteilles par spectrométrie de masse 707

V. NISTREANU
Etude spectrophotométrique de la réaction du Be(II) avec deux dérives azosalicyliques 709

EC. SZÖCS, ST. SZÖCS
Détermination photocolorimétrique du Si, P, Cr, Ni et Mo dans les aciers et les fontes d'une seule solution de base 713

C. COCIASU, A. COBZARU, N. IOANESI
La purification catalytique des gaz d'échappement des automobiles. II. 716

BRÈVE COMMUNICATION

D. CEAUŞESCU, N. LEIBOVICI
La détermination successive, rapide, dans la même épreuve, de l'ammonium et du potassium des engrais mixtes 722

E. CUREA, N. FĂGĂRĂŞAN
Chromatographie à gouche minche dans l'analyse des medicaments. L'indentification de la prométazine à coté du chlorediazepozyde, du méprobamate et des barbituriques. 723

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

CONTENTS

* * *

Visit of Comrade Nicolae Ceauşescu to the Chemistry Pavilion, of the Consumer Goods Sample Fair in Bucharest

M. IOVU, ST. RADU

Azomonoethers. I. The Condensation of Sodium Azobenzene-4-Oxides with 4-Chloremethyltoluene 653

K.M. LAL., S. P. GUPTA

Chelate Formation of 5-Chloro-2-Hydroxy-4-Methyl-Acetophenone Oxime with some Bivalent Metal 657

M. MIHĂILESCU, R. LIPKOVICS, I. PREDA, I. ANTONESCU
M. GEORGESCU

Contribution to the Establishment of the C_9 Aromatic Hydrocarbon Content in the Reformed Catalytical Gasoline. I. The Pseudocumen Potential 661

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

Experimental Research concerning the Processing of Indigenous Bituminous Schists with HCl for Al_2O_3 Obtention. II. 664

FL. URSEANU, L. FLORU, M. SOSCHIN

Possibilities of Turning to Account in the Field of Dyes the Nitroxylene Waste from Xylene Fabrication 668

L. ONICIU, J. CSONKA-HORVAI, L. D. BOBOS, CS. BOLLA

The Sodium-Sulphur Accumulator 673

I. TINCU, M. COVACI, E. SEGAL

The Thermic Stability of Superphosphate. II. The Kinetics of the Thermic Decomposition of the Monohydrated Monocalcic Phosphate 678

O. IORDACHE

The Dynamics of the Dispersed Systems. I. The Calculus of the Particle Flux 682

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Mass and Heat Transfer Accompanied by a Non-Catalytical Chemical Reaction in Solid-Fluid Systems. II. Efficiency and Instability Factors of the Processes 685

I. CURIEVICI, ST. UNGUREANU

The Mathematical Model of a Multifloor Evaporation Installation 689

A. LECA

The Thermic Calculus and Quality Indexes of 1—2 Heat Exchangers 693

GR. POPA, V. DUMITRESCU, I. C. CIUREA

A Spectrophotometric Study of the Compound of Molibdenum (VI) with Isopropylnoradrenaline 701

B. TOMI, C. MANOLIU

Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry of Zinc Deposited on Active Carbon Support 704

R. BULACEANU, P. DUMITRESCU

The Analysis of Some Traces in Glasses by Mass Spectrometry 707

V. NISTREANU

The Spectrophotometric Study of the Reaction of Be(II) with Two Azosalicylic Derivates 709

EC. SZÖCS, ST. SZÖCS

The Photocolorimetric Determination of Si, P, Cr, Ni and Mo in Steels and Cast Irons from a Single Basic Solution 713

C. COCIASU, A. COBZARU, N. IOANESI

The Catalytic Purification of the Exhaust Gases from Vehicles 716

BRIEF REPORTS

D. CEAUŞESCU, N. LEIBOVICI

The Successive Rapid Determination in the Same Sample of Ammonium and Potassium from Mixed Fertilizers 722

E. CUREA, N. FĂRĂGĂŞANU

The Thin-Layer Chromatography for the Analysis of the Medicins. The Identification of the Prometazine in the Presence of the Chlorediazepoxyde, Meprobamat and Barbiturics 723

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Визит товарища Николае Чеаущесзу в павильоне химии при выставре предмет широкого потребления из Бухареста

М. ИОВУ, СТ. РАДУ

Азомоноефиры. I. Конденсация азобензола-4-окиси натрия с 4-хлор-метилтолуолом 653

К. М. ЛАЛ, С.П. ГУПТА

Образование хелатов 5-хлор-2-гидрокси-4 метил-ацетфеноксима с различными ионами двухвалентных металлов 657

М. МИХАЙЛЕСКУ, Р. ЛИПКОВИЧ, И. ПРЕДА, И. АНТОНЕСКУ, М. ДЖОРДЖЕСКУ

Вклад в определение содержания ароматических углеводородов C_9 в бензине каталитического реформинга. I. Псевдодокумент. 661

М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ, И. КОНСТАНТИН

Экспериментальные исследования в области переработки местных битуминозных сланцев с HCl для получения Al_2O_3. II 664

ФЛ. УРСЕАНУ, Л. ФЛОРУ, М. СОСКИН

Возможные оценки в области красителей полученных из отходов нитроксилола при производстве ксилины 668

Л. ОНИЧУ, Ж. ЧОНКА-ХОРВАИ, Л. Д. БОБОШ, КС БОЛЛА

Аккумулятор натрий-сера. 673

И. ТИНКУ, М. КОВАЧ, Е. СЕГАЛ

Термостабильность суперфосфата. II Кинетика термического разложения моногидрат метофосфата кальция 678

О. ИОРДАКЕ

Динамика дисперсных систем. I. Расчёт потока частиц. 682

Р. З. ТУДОСЕ, В. НИКУ

Масс- и теплопередача сопровождающаяся химической некаталитической реакцией в системе жидкой и твёрдой фаз. II Факторы эффективности и неустойчивости процессов 685

И. КУРИЕВИЧ, СТ. УНГУРЕАНУ

Математическая модель многоступенчатой выпарной установки 689

А. ЛЕКА

Тепловой расчёт и качественные показатели теплообменников 1—2. 693

ГР. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ, И. К. ЧУРЕА

Спектрофотометрическое исследование молибденового комплекса (VI) с изопропилнорадреналином 701

Б. ТОМИ, К. МАНОЛИУ

Определение цинка нанесённого на активированный уголь с помощью спектрофотометрического метода атомного поглощения 704

Р. БУЛАЧЕАНУ, П. ДУМИТРЕСКУ

Анализ загрязнений в стекле с помощью метода масс-спектрометрии 707

В. НИСТРЕАНУ

Спектрофотометрическое исследование реакции Be (II) двух производных азосилицилата. 709

ЕК. ШЁЧ, СТ. ШЁЧ

Фотоколориметрическое определение Si, P, Cr, Ni и Mo в стали и в чугуне в одном исходном растворе. 713

К. КОЧЕАШУ, А. КОБЗАРУ. Н. ИОАНЕСИ

Каталитическая очистка выхлопных газов автомобилей 716

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. ЧЕАУШЕСКУ, Н. ЛЕЙБОВИЧ

Последовательное, быстрое определение в одной пробе содержание амияка и калия в смешанных удобрениях 722

Е. КУРЕА, М. ФЭГЭРЭШАН

Кроматография тонкого слоя в анализе лекарств. Идентификация прометазина наряду с хлордиазепоксидом, мепробаматом и барбитуровыми препаратами. 723

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la pavilionul chimiei din cadrul Tîrgului de mostre de bunuri de consum din Capitală

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a vizitat în ziua de 19 august a.c., Tîrgul de mostre din complexul expozițional situat în Piața Scînteii.

Împreună cu secretarul general al partidului s-au aflat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Manea Mănescu, Ștefan Voitec, Emil Bobu, Cornel Burtică, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Janoș Fazekaș, Ion Ioniță, Petre Lupu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Iosif Uglar, Ilie Verdeț, Ștefan Andrei, Iosif Banc, Teodor Coman, Mihai Dalea, Ion Dincă, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Vasile Patilineț, Constantin Dăscălescu, Aurel Duma, Angelo Miculescu, Ion Ursu, viceprim-ministru, și alți membri ai guvernului.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost salutat cu multă căldură, la sosire, de numeroși cetățeni, care au aclamat entuziast pentru partid, pentru secretarul său general.

Vizita a prilejuit o examinare directă a modului în care s-a trecut la înfăptuirea Programului privind producția și desfacerea către populație a bunurilor de consum în perioada 1976—1980, aprobat de C.C. al P.C.R. și Consiliul Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale a României în ședința comună din 1 iulie a.c. Elaborat din inițiativa și sub directa îndrumare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, acest program se înscrie, după cum se știe, în ansamblul de măsuri menite să traducă în viață hotărîrile Congresului al XI-lea al partidului în domeniul creșterii gradului de civilizație și bunăstare a celor ce muncesc.

În cadrul tîrgului, aflat la a 7-a ediție, sînt prezentate circa 150 mii de exponate reprezentînd realizări ale industriei bunurilor de consum, ale cooperației meșteșugărești, agricole și de consum. Organizată în spiritul indicațiilor date de secretarul general al partidului, actuala ediție a tîrgului, ilustrează cu pregnanță înfăptuirile obținute de producătorii bunurilor de consum, realizările lor în asimilarea tehnicii moderne în acest domeniu, oferind o imagine cuprinzătoare asupra potențialului atins în prezent de industria noastră, a structurii variate și bogate a fondului de marfă ce va fi pus în viitor la dispoziția populației.

Printre pavilioanele vizitate s-a aflat și cel rezervat industriei chimice, care cunoaște și în actualul cincinal un ritm înalt de dezvoltare, cuprinde o mare diversitate de produse obținute din materii prime indigene, după tehnologii elaborate în unitățile Institutului central de cercetări chimice.

Remarcînd realizările obținute în îmbogățirea, într-o perioadă scurtă de timp, a gamei de produse chimice destinate pieței, secretarul general al partidului a recomandat continuarea eforturilor îndreptate spre crearea de noi sortimente în vederea unei și mai bune aprovizionări a rețelei comerciale cu această categorie de mărfuri.

În încheierea vizitei, ca de altfel pe tot parcursul ei, cetățenii Capitalei prezenți în expoziție și-au exprimat cu putere sentimentele de profundă dragoste față de partid, față de tovarășul Nicolae Ceaușescu, recunoștința lor pentru grija manifestată față de ridicarea necontenită a nivelului de trai material și spiritual al tuturor cetățenilor patriei.

★

La cel de-al 7-lea Tîrg de mostre de bunuri de consum, chimia expune, în pavilionul «P», circa 1 350 de sortimente de bunuri de consum comercializate pînă în prezent și sute de produse noi ce se vor fabrica în acest an și în 1977.

Sînt remarcate, în primul rînd, cele aproximativ 120 de noi produse cosmetice. Întreprinderea MIRAJ-București prezintă printre noutăți gamele MARGARETA — destinată tinerelor fete, FAUN — pentru băieți, BELLATRIX — pe bază de plante cardiotonice, MARY-GILBERT, DRAGON etc. De remarcat este preocuparea colectivului întreprinderii MIRAJ pentru reînnoirea sortimentelor de apă de colonie și parfumuri.

Vizitatorii sînt atrași, de asemenea, de produsele noi ale Întreprinderii FARMEC — Cluj-Napoca, printre care gamele de cosmetice MAGNOLIA — pe bază de extracte vegetale, BIOTON — pe bază de biostimulatori, produse cu extracte de fructe și altele.

Printre exponatele noi ale Întreprinderii NIVEA-Brașov se află DUBLET — lac fixativ, BALSAM — cremă pe bază de extracte de plante, măști cu extracte de fructe.

Întreprinderile STELA-București, AZUR-Timișoara și APOLLO-Galați etalează noutăți din industria săpunurilor fine și extrafine dintre care reținem mărcile RALUCA, VIS-LUX, PERLA-LUX, DUNĂREA ALBASTRĂ.

În standul «CHIMIA ÎN CĂMIN» vizitatorii fac cunoștință cu unele creații recente al Întreprinderii FARMEC-Cluj-Napoca cum sînt PERINIȚA — spray pentru curățat covoare și mochete, TRIUMF — spray pentru curățat mașini de aragaz, MOLDOVIA — șampon auto și altele.

Întreprinderea Nivea-Brașov expune, dintre produsele obținute în ultimul timp, gama DI-DA — spray-uri pentru curățat linoleum, covoare și faianță; RIP — produs pentru scos pete de pe țesături; spray-uri odorizante pentru încăperi; soluții pentru întreținerea și protejarea caroseriei auto etc.

Bine cunoscute și apreciate de gospodine sînt produsele Întreprinderii de detergenți Timișoara și Întreprinderii DERO-Ploiești care se prezintă la acest tîrg cu noi detergenți universali cu spumare reglată, antistatizanți pentru lenjerie sintetică, săpunuri lichide universale.

În ambalaje noi, moderne, portabile, din tablă litografiată, sînt expuse în standuri produse ale întreprinderilor POLICOLOR și SINTOFARM-București, SINTEZA-Oradea, COLOROM-Codlea. Dintre acestea sînt remarcate lacurile și vopselele pentru interior și exterior, izolatorii fonici și calorici cu proprietăți anticorosive, produsele pentru îndepărtarea ruginii și întreținerea obiectelor din metal.

O mare dezvoltare cunoaște în țara noastră producția de cauciuc sintetic și, legată de aceasta, fabricarea anvelopelor. Întreprinderea VICTORIA-Florești expune, printre altele, noul tip de anvelopă radială, cu carcasă din cord textil și brecker metalic, în cinci dimensiuni, pentru autoturismul Dacia 1300 și 1100, precum și pentru automobilele în uz la noi în țară, cu proprietăți superioare anvelopei radiale obișnuite.

Bogat asortat este și standul articolelor tehnice din cauciuc. Sînt prezentate produse noi pentru autoturisme, frigidere, mașini de spălat rufe, aspiratoare, precum și alte obiecte de uz gospodăresc purtînd mărcile combinatelor de articole tehnice din cauciuc de la Pitești, Jilava și Brașov. Numeroase sînt și produsele noi realizate de întreprinderile de prelucrare a maselor plastice de la Iași, București și Buzău.

În standul produselor petroliere pot fi văzute unele noutăți PECO, cum sînt: uleiuri minerale multigrade și neaditivate pentru motoare și transmisii auto, ulei pentru amortizoare hidraulice telescopice, LICAROM — unsoare consistentă multifuncțională folosită în exploatarea autoturismelor.

Gama diversificată a produselor prezente în pavilionul «P» constituie o mărturie grăitoare a orientării producției chimice în lumina prevederilor Programului privind producția și desfacerea către populație a bunurilor de consum. În acest sens este de remarcat că produsele finite de larg consum realizate de Ministerul Industriei Chimice se vor dubla în 1980, în comparație cu anul 1975.

MIRCEA IOVU
STELIAN RADU

Azomonoeteri

I. Condensarea azobenzen-4-oxizilor de sodiu cu 4-clormetiltoluenul

D.C. 66.095.3 :547.556.31

The results are given of the condensation of sodium azobenzene-4-oxides with 4-chloremethyl toluene by using a new method consisting in the obtention of anhydrous sodium azobenzene-4-oxides by the azeotrope distillation of water with an ethanol-benzene mixture and the condensation of anhydrous azophenoxides with the chloremethylated derivate. The 4-(4-methylbenzoxi) azobenzenes thus synthetised are not described in the literature.

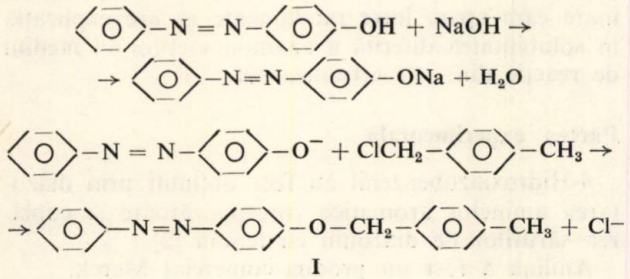
The azomonoethers are solid substances having a yellow colour and contain from the structural viewpoint an ether-mixed aliphatic-aromatic function and an azo group having the general formula $Ar-CH_2-O-Ar-N=N-Ar$. The structure of the compounds has been revealed by means of the spectral analysis in IR, UV, visible and the thermogravimetric analysis.

În literatura de specialitate nu sînt citaţi compuşi care să conţină în molecula lor atît grupa azo, cît şi grupa eter mixtă alifatic-aromatică, deşi azoderivaţii şi eterii sînt mult studiaţi.

Într-o serie de articole [1—3] s-a prezentat sinteza azomonoeterilor, azobiseterilor şi poliazoeterilor prin condensarea azobenzen-4-oxizilor de sodiu şi azobenzen-4,4′-dioxidului de sodiu cu derivaţi monoclormetilaţi şi bis(clormetilaţi) ai benzenului şi ai benzenului substituit. În această notă sînt prezentate rezultatele condensării 4-clormetiltoluenului cu sărurile de sodiu ale următorilor 4-hidroxiazobenzeni: 4-hidroxiazobenzen, 3-clor-, 3-brom-, 4′-metil-, 2,3-dimetil-, 3,5-dimetil-, 2,6-dimetil- şi 2,3-dimetil-4-hidroxiazobenzen.

Metoda de obţinere a azobenzen-4-oxizilor de sodiu este similară celei folosite de către autori [1—3]: 4-hidroxiazobenzenii reacţionează cu hidroxidul de sodiu solid în mediu de etanol-benzen. Apa rezultată este îndepărtată prin distilare azeotropă, sub forma unui amestec azeotrop ternar apă-etanol-benzen, rezultînd azobenzen-4-oxidul anhidru în etanol-benzen, rămas nedistilat.

După cum s-a arătat anterior [1—3] azobenzen-4-oxidul de sodiu anhidru formează cu 4-clormetiltoluenul un azomonoeter, ca urmare a atacului nucleofil al anionului azobenzen-4-oxidic asupra derivatului monoclormetilat:



I

Azoeterul şi clorura de sodiu precipită împreună în mediul de reacţie. Materiile prime nereacţionate rămase în solvenţi sînt separate prin filtrare. Clorura de sodiu a fost îndepărtată prin spălarea precipitatului pe filtru cu o mare cantitate de apă. Azomonoeterii uscaţi în etuvă au fost recristalizaţi din etanol sau dintr-un amestec de etanol-benzen.

Studiile spectrale efectuate în infraroşu, ultraviolet şi vizibil pun în evidenţă prezenţa unei grupe eter mixte alifatic-aromatice şi a unei grupe azo, care în general se identifică greu.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate formulele structurale şi moleculare ale azomonoeterilor, rezultatele analizei privind conţinutul de carbon, hidrogen şi azot, valorile lungimilor de undă şi coeficienţii molari de extincţie obţinuţi prin analiză spectrală în ultraviolet şi vizibil, temperaturile de topire şi randamentele.

Produşii obţinuţi sînt substanţe cristaline, care absorb în vizibil, avînd o culoare galbenă.

Urmărind datele din tabelul 1 se poate observa că temperaturile de topire pot fi corelate cu poziţia şi natura substituenţilor grafaţi pe nucleele benzenice. Cei doi compuşi substituiţi cu halogen, adică 4-(4-metilbenziloxi)-3-clorazobenzenul şi 4-(4-metilbenziloxi)-3-bromazobenzenul, au temperaturi de topire apropiate. Pentru compuşii dimetil sau trimetil substituiţi, temperatura de topire depinde de poziţia grupelor metil. Astfel, cea mai ridicată temperatură de topire este înregistrată la 4-(4-metilbenziloxi)-4′-metilazobenzen, în timp ce 4-(4-metilbenziloxi)-2,6-dimetilazobenzenul are cea mai coborîtă temperatură de topire.

Analiza spectrală în IR pune în evidenţă existenţa benzilor de absorbţie caracteristice ale grupelor eter mixte alifatic-aromatice şi ale grupei azo.

În spectrele în IR ale noilor monoazoeteri aromatici se poate observa o absorbţie caracteristică la 1 060—1 008 cm^{-1} datorită vibraţiilor de valenţă simetrice ale legăturii C—O—C şi o absorbţie la 1 307—1 230 cm^{-1}, datorită vibraţiilor de valenţă asimetrice ale legăturii C—O—C.

Poziţia maximelor de absorbţie este mult influenţată de efecte electronice şi de simetrie (în funcţie de natura şi de poziţia substituenţilor pe nucleele benzenice).

Pentru compuşii ale căror spectre sînt reprezentate în figura 1 se găsesc următoarele valori ale ν_{C-O-C} asimetrice, respectiv simetrice: 1 249, 1018, 1230 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi) azobenzen, 1 257, 1 279 şi 1 022 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi)-3-clorazobenzen şi 1 256, 1 278 şi 1 023 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi)-3-bromazobenzen.

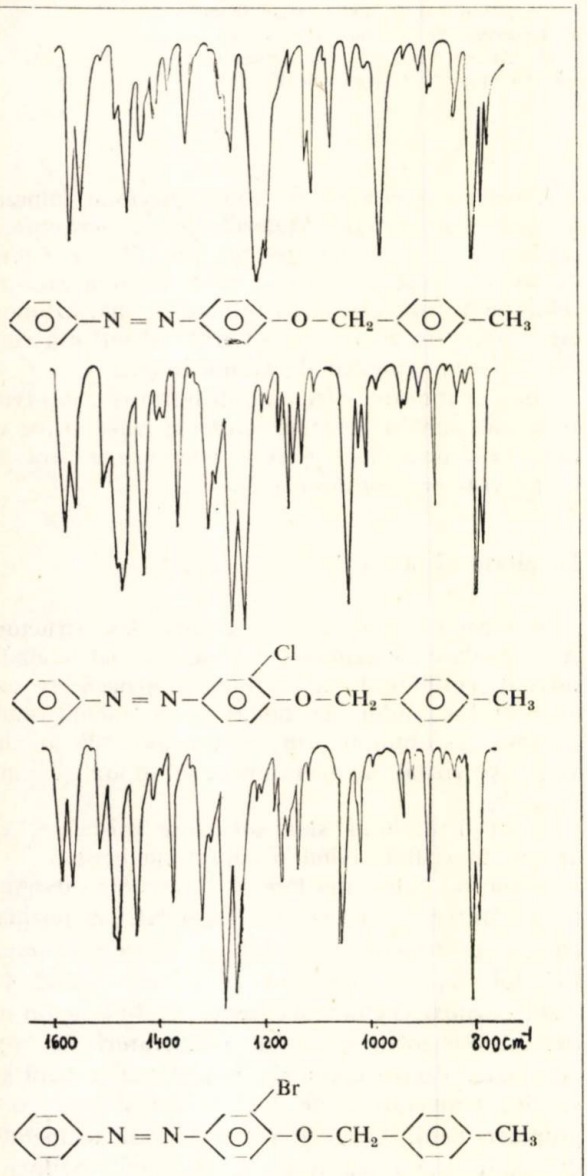


Fig. 1. Spectrele în IR ale 4-(4-metil-benziloxi)azobenzenului, 4-(4-metilbenziloxi)-3-clorazobenzenului şi 4-(4-metilbenziloxi)-3-bromazobenzenului.

Trebuie precizat că banda datorită vibraţiei simetrice a legăturii C—O—C se poate suprapune cu aceea datorită deformaţiei în plan a legăturilor C—H ale nucleelor aromatice şi cu cele datorite vibraţiilor nucleelor aromatice, care, însă, au intensităţi mai mici.

Banda situată la 1 307—1 230 cm^{-1} este scindată la majoritatea azomonoeterilor în două vîrfuri.

În regiunea 1 200—1 100 cm^{-1} apare o absorbţie intensă datorită legăturii Ph—N. De exemplu, 4-(4-metilbenziloxi)azobenzenul absoarbe la 1 157 cm^{-1} (fig. 1), 4-(4-metilbenziloxi)-3-clorazobenzenul la 1 171 cm^{-1} şi 4-(4-metilbenziloxi)-3-bromazobenzenul la 1 168 cm^{-1}. Aceste valori concordă cu cele menţionate în literatură [4].

De asemenea, în spectrele în IR sînt prezente benzi atribuite legăturilor —N=N—: o primă bandă de slabă intensitate situată în regiunea 1 413—1 404 cm^{-1} şi o bandă intensă situată la 1 600—1 567 cm^{-1}, scindată în două vîrfuri.

Valorile $\nu_{N=N}$ ale compuşilor ale căror spectre sînt prezente în figura 1 sînt: 1 413, 1 582, 1 600 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi)azobenzen, 1 411, 1 570, 1 590 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi)-3-clorazobenzen şi 1 412, 1 567, 1 587 cm^{-1} pentru 4-(4-metilbenziloxi)-3-bromazobenzen.

Benzile intense din regiunea 1 600—1 567 cm^{-1} se suprapun cu benzile de absorbţie caracteristice nucleelor benzenice de la 1 600 $\pm$ 25 cm^{-1}.

Valorile frecvenţelor corespunzătoare absorbţiilor în IR, găsite de autori pentru grupa azo a azoeterilor concordă cu datele menţionate de F a t i a d i, obţinute pentru azoderivaţi [5].

Azomonoeterii aromatici absorb, de asemenea, în ultraviolet şi vizibil, prezentînd trei benzi de absorbţie: de joasă intensitate, datorită grupei azo, la 437,6—456,5 nm, de înaltă intensitate, datorită sistemului conjugat Ar—N=N—Ar, la 345,7—356,4 nm, şi de joasă intensitate, datorită nucleelor benzenice, la 234,5—240 nm.

Banda de la 205,8—207,6 nm poate fi atribuită solventului (etanol) utilizat pentru înregistrarea spectrelor.

Valorile lungimilor de undă corespunzătoare absorbţiilor în UV găsite pentru azomonoeteri concordă cu valorile indicate în literatură de alţi autori pentru azoderivaţi [6—9].

Coeficienţii molari de extincţie au valori mici pentru benzile R în comparaţie cu benzile B şi K (tabelul 1).

Analiza termogravimetrică a azomonoeterilor pune în evidenţă un proces exotermic de descompunere la temperaturi cuprinse între 280 şi 324°C. Randamentele oscilează între 50 şi 94,5%. Diferenţa relativ mare care apare între randamente îşi are explicaţia în solubilitatea diferită a azomonoeterilor în mediul de reacţie din care cristalizează.

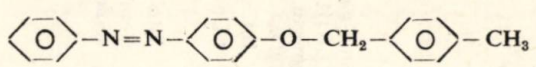
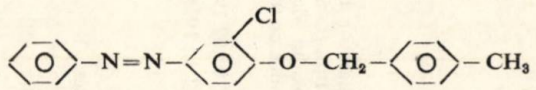
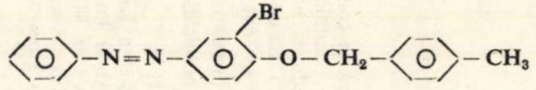
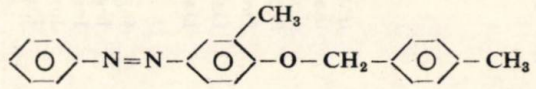
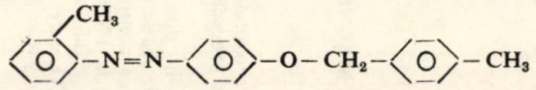
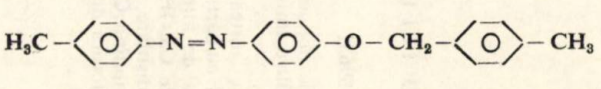
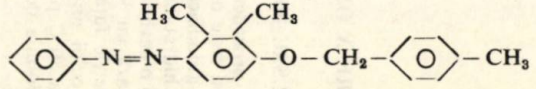
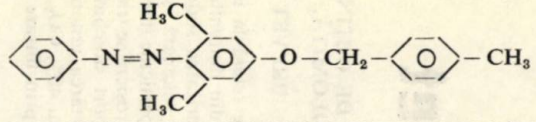
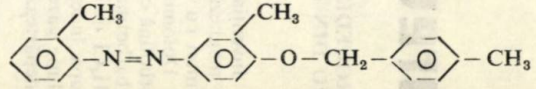
Partea experimentală

4-Hidroxiazobenzenii au fost obţinuţi prin diazotarea aminelor aromatice corespunzătoare şi cuplarea sărurilor de diazoniu cu fenolii [2].

Anilina a fost un produs comercial Merck.

Tabelul 1

AZOMONOETERI

Azomonoeter	C, % calculat / găsit	H, % calculat / găsit	N, % calculat / găsit	λ_{max}, nm	ε_{max}	Temperatură de topire, °C	Randament, %
	79,44 / 79,43	6,00 / 6,01	9,26 / 9,18	205,8 234,5 345,8 437,6	27250 14650 23000 700	115,5—116	65,6
	71,32 / 70,98	5,09 / 5,08	8,32 / 8,35	207,5 235,7 347 442	24500 10325 16050 50	114	79,5
	63,01 / 62,83	4,49 / 4,43	7,35 / 7,52	206,6 234,5 345,7 438,5	28000 12000 18100 325	115	94,5
	79,72 / 79,69	6,37 / 6,34	8,85 / 8,90	207 235 350 436,6	33350 13000 19250 975	125	75,9
	79,72 / 79,60	6,37 / 6,29	8,85 / 8,97	206,8 237,5 348 439,3	29950 12250 15775 675	111,5—112	76,2
	79,72 / 79,38	6,37 / 6,19	8,85 / 9,08	205,2 238,6 348,5 439	19775 10300 15700 550	151	90,5
	79,97 / 79,65	6,71 / 6,65	8,48 / 8,52	207,6 235,3 356,4 446,8	30025 9750 12625 550	127	72,8
	79,97 / 79,74	6,71 / 6,69	8,48 / 8,44	206,8 245 346 456,5	31550 9500 12050 425	80,5	50
	79,97 / 79,54	6,71 / 6,88	8,48 / 8,47	207,1 241 352,5 440	24325 8925 11950 300	125,5—126	72,8

o-Toluidina şi *p*-toluidina au fost produşi comerciali Loba-Chemie Wien.

Fenolul a fost un produs Reactivul şi *o*-crezolul un produs U.C.B.

o-Clorfenolul, *o*-bromfenolul şi 2,3-xilenolul au fost produşi comerciali BDH.

3,5-Xilenolul a fost un produs Loba-Chemie Wien.

4-Clormetiltoluenul a fost obţinut prin clorurarea fotochimică a *p*-xilenului, produs Reactivul.

Spectrele în IR au fost obţinute în pastile de KBr, cu ajutorul unui aparat Perkin-Elmer 157.

Spectrele electronice au fost înregistrate în soluţie etanolică, în domeniul 200—700 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru Carl-Zeiss Jena.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată cu ajutorul unui derivatograf de tip Setaram.

Sinteza 4-(4-metilbenziloxi)azobenzenului

Într-un balon de 100 ml cu două gîturi, prevăzut cu un refrigerent de reflux şi un termometru, se introduc 1,982 g (1/100 mol) 4-(hidroxiazobenzen, 0,404 g (1/100 mol) NaOH, 20 ml etanol anhidru şi 20 ml benzen uscat pe sodiu. Conţinutul balonului se încălzeşte la reflux pînă la formarea totală a azobenzen-4-oxidului de sodiu, parţial solubil în mediul de reacţie.

Încălzirea la reflux se prelungeşte aproximativ 1,5—2 ore după care refrigerentul de reflux este schimbat cu un refrigerent de distilare. Apa care apare în mediul de reacţie este îndepărtată prin distilarea unei părţi din amestecul de solvenţi (20 ml) sub forma unui amestec azeotrop apă-etanol-benzen. După răcirea amestecului de reacţie se adaugă 1,405 g (1/100 mol) 4-clormetiltoluen şi refrigerentul de distilare este înlocuit cu un refrigerent de reflux. Se continuă încălzirea timp de 5 ore la reflux. Încălzirea a fost realizată cu ajutorul unui bec de infraroşu de 25 W, la 65—67°C. Derivatul monoclormetilat reacţionează cu azobenzen-4-oxidul de sodiu, formînd clorura de sodiu, care precipită. Azomonoeterul precipită mai tîrziu, cînd cantitatea formată depăşeşte limita de solubilitate. După 5 ore de încălzire se lasă amestecul de reacţie să se răcească la temperatura ambiantă. Produsul solid, conţinînd clorura de sodiu, este separat de partea lichidă prin filtrare. Azoeterul separat în acest mod pe filtru este spălat de cîteva ori cu apă distilată, pentru îndepărtarea clorurii de sodiu; pentru îndepărtarea materiilor prime nereacţionate, se adaugă o cantitate mică de etanol pe filtru, după care produsul se usucă în etuvă la 100°C. Cantitatea rezultată este de 2,320 g, randament: 65,6%.

După două recristalizări din etanol, temperatura de topire a 4-(4-metilbenziloxi)azobenzenului a fost de 115,5—116°C.

Ceilalţi produşi menţionaţi în tabelul 1 au fost sintetizaţi în acelaşi mod.

Concluzii

În acest articol a fost prezentată pentru prima dată posibilitatea obţinerii azomonoeterilor prin condensarea azobenzen-4-oxizilor de sodiu cu 4-clorometiltoluen. Produşii obţinuşi au formula generală (I) în care primele două nuclee benzenice sînt nesubstituite sau substituite cu halogeni (clor, brom) şi radicali-metil. Azomonoeterii aromatici sînt substanţe cristaline, avînd o culoare galbenă. Structura compuşilor a fost stabilită prin analiză elementară, spectrală (IR, UV) şi termogravimetrică.

Bibliografie

1. Iovu, M. şi Radu, S. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 473.
2. Iovu, M. şi Radu, S. Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1095.
3. Iovu, M. şi Radu. S, Makromol. Chem., **176**, 1975, p. 883.
4. Bassignana, P. şi Cogrossi, C., Tetrahedron **20**, 1964, p. 2361.
5. Fatiadi, A. J. J. Res. Nat. Bur. Stand., **71A**, 1967, p. 277.
6. Burawoy, A. J. Chem. Soc., 1937, p. 1865.
7. Burawoy, A. şi Chamberlain, J. T. J. Chem. Soc., 1952, p. 3734.
8. Brode, W. R., Gould, J. H. şi Wyman, G. H. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1856.
9. Tomasik, P. Roczniki Chem., **44**, 1970, p. 1369.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITĂ.

BREVET R.S.R. NR. 59631

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită şi leşie de filtru într-un procedeu comun cu fabricarea sodei amoniacale.

Dolomita calcinată şi hidratată se sortează în două: barbotină cu particule fine şi o barbotină cu particule grosiere; o barbotina grosieră se tratează cu leşie de filtru ce conţine NH_4Cl în raport stoichiometric faţă de $Ca(OH)_2$, la 100°C. După îndepărtarea amoniacului prin distilare, se insuflă în soluţie gaze cu 40% CO_2, la 80°C precipitînd $CaCO_3$ care se îndepărtează prin filtrare. Soluţia de clorură de magneziu se tratează în continuare cu barbotină cu particule fine în cantitate echimolară raportată la $Ca(OH)_2$, la un $pH=5$, precipitîndu-se hidroxidul de magneziu, care prin calcinare la 500°C dă un produs cu 97% MgO.

Dosar nr. 66158
Data înregistrării: 05.03.1971
Data publicării: 01.12.1975

Int. cl.: C 01 F 5/66
Cl.: 12 m, 5/06

Autori:
Ing. Ştefan Kiss
Ing. Aurel Lazar
Ing. Vasile Mînăscurtă
Ing. Ioan Suciu
Eugen Hopîrtean

Titular:
Combinatul de produse sodice-Ocna Mureş.

KEMMTI LAL *
S. P. GUPTA *

Formarea chelaților 5-cloro--2-hidroxi-4-metilacetofenonoximei cu diverși ioni metalici bivalenți

D.C. 547.574.2–386

The chelating behaviour of 5-chloro-2-hydroxy-4-methyl acetophenone oxime (CHMAO) has been studied with the metal ions e.g. Pd(II), Cu(II), VO(II), UO_2 (II), Be(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) using Bjerrum-Calvin *p*H-titration technique at 27°C and at ionic strength 0.1 M, 0.05 M and 0.01M ($NaClO_4$) in 75% (V/V) ethanol, acetone and dioxane medium. The order of stability constants for the chelate has been found to be Pd > Cu > VO > UO_2 > Be > Zn > Ni > Co > Mn > Cd, which is in agreement with the Irving-Williams order of the stability constants of the bivalent metal complexes. The order of stabiliy constant with respect to solvents is dioxane> acetone> alcohol. The changes of Gibb's free energy (ΔG), enthalpy (ΔH), and entropy (ΔS) have been calculated for the ligand. The value of pK_m^H (minimum pK_1^H value at θ°C) has also been calculated from Harned's equation.

Pînă în prezent, despre studiul chelaților 5-cloro-2-hidroxi-4-metilacetofenonoximei (CHMAO) cu diverse metale, a fost publicată numai o scurtă lucrare a lui Saksena și col. [1].

Prezenta lucrare, continuînd o serie de studii ale autorilor [2—5], are ca scop obținerea constantelor de stabilitate ale chelaților de Pd(II), Cu(II), VO(III), UO_2(II), Be(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) și Cd(II) cu CHMAO în solvenți parțial neapoși (etanol, acetonă sau dioxan cu 25% vol. apă, la diferite tării ionice, pe baza metodei Bjerrum-Calvin, așa cum a fost aplicată de Irving și Rossotti [6].

Pe lîngă constantele de stabilitate au fost determinate și constantele termodinamice de formare, utilizînd un procedeu de extrapolare; s-au determinat variațiile de entalpie liberă (ΔG), entalpie (ΔH) și entropie (ΔS) pentru formarea complecșilor cu CHMAO. Pe lîngă acestea, s-au mai calculat și valorile pK_m^H (valorile pK_1^H minim la 0°C).

Partea experimentală

Aparatura

Măsurătorile de *p*H au fost făcute cu un *p*H-metru Systronic (Tip 322) cu electrod de sticlă. Sistemul a fost calibrat la *p*H = 4,05 și 9,10 cu soluții apoase-tampon de ftalat acid de potasiu și, respectiv, de borax.

Soluțiile

Ligandul (CHMAO) a fost preparat așa cum se indică în [1]. Soluțiile apoase conținînd ioni metalici au fost preparate din substanțe de puritate B.D.H. (AnalaR) și standardizate. Soluțiile de NaOH și $HClO_4$ au fost obținute tot din produse B.D.H. (AnalaR) și standardizate față de acid oxalic și, respectiv, soluție-standard alcalină.

Pentru menținerea diferitelor tării ionice (0,1 M, 0,05 M, 0,01 M) s-a utilizat perclorat de sodiu.

Solvenții utilizați la titrări (etanolul, acetona și dioxanul) au fost dublu distilați.

Modul de lucru

Pentru realizarea numărului de coordinare maximă a metalului, rapotrul metal/ligand a fost menținut 1:5.

S-a preparat următoarele amestecuri:

(*A*) 2 ml $HClO_4$ 0,05 M;

(*B*) *A* + 10 ml CHMAO 0,01 M;

(*C*) *B* + 2,5 ml soluție ion metalic 0,008 M.

Tăria ionică s-a menținut constantă la 0,1, 0,05 și 0,01 M, prin adaos de $NaClO_4$, pînă la un volum total de 40 ml.

Titrările au fost efectuate în solvenți parțial neapoși 75% vol, cu soluții alcaline 0,05 M, prin titrare *p*H-metrică.

Calculele

Ligandul CHMAO se comportă ca un acid monobazic, slab datorită prezenței grupării fenolice. Constantele consecutive de stabilitate a sistemelor proton-ligand, metal-ligand s-au calculat astfel:

1. *Constanta de stabilitate proton-ligand*

Numărul mediu de protoni ($\bar{n}A$) asociat cu ligandul a fost calculat la diferite valori ale *p*H, utilizînd

* Chemistry Department, D.N. College, Meerut (India)

Tabelul 1

CONSTANTELE DE PROTONARE ŞI DE FORMARE ALE CHMAO ŞI ALE CHELAŢILOR SĂI LA 27 ± 0,2°C

Constanta de stabilitate	75% etanol			75% acetonă			75% dioxan		
	tăria ionică (M)			tăria ionică (M)			tăria ionică (M)		
	0,10	0,05	0,01	0,10	0,05	0,01	0,10	0,05	0,01
				H (1)					
lg K_1^H	10,10	10,20	10,45	10,70	10,80	11,00	11,16	11,30	11,50
				Pd (II)					
lg K_1*	10,30	10,42	10,68	10,62	10,75	10,90	11,03	11,17	11,43
lg K_2	9,15	9,28	9,40	9,28	9,40	9,62	9,77	9,83	9,94
lg β_2	19,45	19,70	20,08	19,90	20,15	20,52	20,80	21,00	21,28
				Cu(II)					
lg K_1*	10,04	10,18	10,45	10,40	10,50	10,70	10,68	10,82	11,02
lg K_2	9,00	9,10	9,18	9,20	9,28	9,50	9,62	9,72	9,84
lg β_2	19,04	19,28	19,63	19,60	19,78	20,20	20,30	20,52	20,86
				VO(II)					
lg K_1	9,15	9,30	9,54	9,72	9,90	10,20	10,05	10,15	10,40
lg K_2	8,40	8,48	8,60	9,12	9,18	9,30	9,50	9,54	9,60
lg β_2	17,55	17,78	18,14	18,84	19,08	19,50	19,55	19,69	20,00
				UO_2(II)					
lg K_1	8,60	8,74	9,00	9,10	9,30	9,58	9,70	9,84	10,00
lg K_2	7,55	7,60	7,66	8,30	8,38	8,50	9,22	9,30	9,42
lg β_2	16,15	16,34	16,66	17,40	17,68	18,08	18,92	19,14	19,42
				Be (II)					
lg K_1	8,32	8,50	8,80	8,90	9,00	9,14	9,00	9,12	9,30
lg K_2	7,45	7,50	7,62	7,60	7,64	7,70	8,00	8,02	8,08
lg β_2	15,77	16,00	16,42	16,50	16,64	16,84	17,00	17,14	17,38
				Zn (II)					
lg K_1	8,10	8,20	8,42	8,35	8,52	8,80	8,72	8,90	9,14
lg K_2	6,80	6,90	7,02	7,50	7,60	7,74	7,65	7,72	7,86
lg β_2	14,90	15,10	15,44	15,85	16,12	16,54	16,37	16,62	17,00
				Ni (II)					
lg K_1	7,50	7,70	8,00	8,10	8,30	8,62	8,37	8,54	8,82
lg K_2	6,70	6,76	6,90	7,05	7,12	7,24	7,45	7,48	7,58
lg β_2	14,20	14,46	14,90	15,15	15,42	15,86	15,82	16,02	16,40
				Co (II)					
lg K_1	7,00	7,12	7,38	7,36	7,60	7,90	7,40	7,62	8,00
lg K_2	5,37	5,40	5,48	6,42	6,50	6,62	6,77	6,87	7,00
lg β_2	12,37	12,52	12,86	13,78	14,10	14,52	14,17	14,49	15,00
				Mn(II)					
lg K_1	5,85	6,02	6,32	6,30	6,40	6,64	6,47	6,60	6,90
lg K_2	5,15	5,18	5,28	5,70	5,80	6,00	5,90	5,94	6,00
lg β_2	11,00	11,20	11,60	12,00	12,20	12,64	12,37	12,54	12,90
				Cd(II)					
lg K_1	5,20	5,36	5,70	5,40	5,56	5,90	5,67	5,82	6,10
lg K_2	4,80	4,84	5,10	4,80	4,94	5,02	5,02	5,10	5,22
lg β_2	10,00	10,20	10,80	10,20	10,50	10,92	10,69	10,92	11,32

* Valori calculate utilizînd ecuaţiile:

$2pL = \lg K_1K_2$; pL la $n = 1{,}00$

curbele de titrare a soluțiilor (A) și (B), pe baza ecuației utilizate de Irving și Rossotti [6]:

$$\bar{n}A = y - \frac{(v'' - v')(N^0 + E^0)}{(V^0 + v')TC_L^0}$$

unde: v' și v'' indică volumele de alcalii necesare aducerii soluției la același pH pe curbele de titrare a lui (A) și, respectiv, (B), TC_L^0 — concentrația totală de ligand, y este numărul de protoni disociabili atașați ligandului, N^0 — normalitatea soluției alcaline, E^0 — tăria acidului și V^0 — volumul total al soluției.

Dacă numai un proton este substituit, se ia $y = 1$. Curbele de formare au fost obținute reprezentînd grafic $\bar{n}$A în funcție de pH. Forma acestora este cea obișnuită.

Pentru calcularea lg K_1^H au fost folosite diverse metode de calcul, cum ar fi metoda celor mai mici pătrate sau metoda semiintegrală.

Valorile medii pentru lg K_1^H sînt date în tabelul 1.

2. *Constantele de stabilitate metal-ligand*

Constantele de stabilitate metal-ligand (K_n) la formarea succesivă a complecșilor sînt date de:

$$K_n = \frac{CML_n}{CM_{n-1} \cdot C_L} \qquad (n = 1,2,\ldots N)$$

Constantele de formare au fost obținute reprezentînd grafic $\bar{n}$ (numărul mediu de liganzi atașați la un ion metalic) față de pL (exponentul de ligand liber); $\bar{n}$ și pL au fost calculate utilizînd ecuațiile:

$$\bar{n} = \frac{(v''' - v'')(N^0 + E^0)}{(V^0 + v')\bar{n}\text{A}\, TC_{M^0}}$$

$$pL = \lg\left[\frac{\sum_{n=0}^{n=j} \beta_n^H \cdot \left(\frac{1}{\text{antilg } p\text{H}}\right)^n}{(TC_{L^0} - \bar{n} \cdot TC_{M^0})} \cdot \frac{V^0 + v'''}{V^0}\right]$$

unde: TC_{M^0} este concentrația totală a metalului prezent în soluție; β_n^H — constanta globală de protonare; v''' — volumul de alcalii la o anumită valoare de pH; ceilalți termeni au semnificațiile obișnuite.

Curbele de formare a complecșilor au fost obținute reprezentînd $\bar{n}$ în funcție de pL. Valorile pentru $\bar{n}$ au fost întotdeauna mai mici ca 2, ceea ce dovedește că a avut loc numai formarea a doi complecși în sistem, și anume cei cu raport metal-ligand 1:1 și 1:2. În cîteva cazuri, valoarea obținută pentru $\bar{n}$ a fost mai mică de 1,5; valoarea lui lg K_2 s-a calculat în această situație pe baza ecuației lg $K_1K_2 = 2\,pL$, pentru pL luîndu-se valoarea la $n = 1,0$.

Valorile K_1 și K_2 au fost calculate prin diferite procedee de calcul [6], și anume *a*) metoda semiintegrală, *b*) a reprezentării liniare, *c*) calcularea directă, *d*) metoda punctelor cunoscute.

Valorile medii sînt date în tabelul 1.

3. *Parametrii termodinamici*

Constantele termodinamice de formare (tabelul 2) au fost obținute prin extrapolarea constantelor consecutive de stabilitate la tărie ionică nulă, din graficul reprezentării lui lg K_n în funcție de tăria ionică (μ).

Tabelul 2

CONSTANTELE TERMODINAMICE DE FORMARE ȘI ENERGIILE LIBERE ALE LIGANDULUI ȘI ALE CHELAȚILOR METALICI LA 27 ± 0,2°C

Chelatul	75% etanol		75% acetonă		75% dioxan	
	lg K	$-\Delta G°$	lg $K°$	$-\Delta G°$	lg $K°$	$-\Delta G°$
I (I)	10,65	14,64	11,10	15,26	11,65	16,02
Pd (II)	20,40	28,05	20,85	28,67	21,50	29,56
Cu (II)	19,95	27,43	20,50	28,19	21,10	29,01
VO (II)	18,50	25,44	19,80	27,22	20,40	28,05
UO_2 (II)	17,00	23,37	18,50	25,43	19,80	27,22
Be (II)	16,80	23,10	17,10	23,51	17,70	24,33
Zn (II)	15,80	21,72	17,00	23,37	17,40	23,92
Ni (II)	15,30	21,03	16,10	22,13	16,65	22,90
Co (II)	13,30	18,29	14,80	20,35	15,37	21,13
Mn (II)	11,90	16,36	12,92	17,76	13,10	18,01
Cd (II)	11,00	15,12	11,22	15,43	11,60	15,95

Valorile entalpiei libere de reacție $\Delta G°$, entalpie de reacție $\Delta H°$ și entropie de reacție $\Delta S°$ au fost calculate la diferite temperaturi la $\mu = 0,1$ M($NaClO_4$), în dioxan 75% (tabelul 3), utilizînd următoarele ecuații:

$$\Delta G^0 = -2,303\ RT \lg K$$

$$\Delta H^0 = 2,303\ R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\lg K''/K')$$

$$\Delta S^0 = -2,303\ R \lg K + \Delta H/T$$

unde K'' și K' sînt constantele de stabilitate la temperaturile absolute T_2 și, respectiv, T_1.

Tabelul 3

CONSTANTELE DE DISOCIERE ȘI PARAMETRII TERMODINAMICI LA DIFERITE TEMPERATURI, θ, pK_m și ΔH CALCULATE DIN ECUAȚIA HARNED PENTRU CHMAO LA $\mu = 0,1$ M ($NaClO_4$)

Temperatura	pK_1^H mediu	$-\Delta G°$ kcal/mol	$\Delta H°$ kcal/mol (mediu)	$\Delta S°$ cal/grad/mol	θ °C	pK_m^H	ΔH * kcal/mol (mediu)
293	11,26	15,12		30,9			
300	11,16	15,34	6,05	31,0	165	10,15	5,85
308	11,04	15,58		30,9			

* ΔH utilizînd ecuația Harned.

Studiind variația acidității cu temperatura, Harned și colaboratorii au stabilit că pentru acid acetic în apă [7] pentru acid acetic în dioxan [8] și pentru alți acizi în apă [9], există o dependență parabolică a lg K_1 în funcție de t, dependență care se poate exprima prin relația:

$$pK_1^H - pK_1^H = C(t - \theta)^2$$

unde: $pK_1^H = -\lg K_1^H$ la t°C, pK_m^H = minimum pK_1^H și este egal cu valoarea ($-\lg K_1^H$) la θ°C —, iar C este o constantă = $5,0 \cdot 10^{-5}$ grad^{-2}).

Relația de dependență dintre pK_1, și t se poate scrie și în forma:

$$(pK_1^H - Ct^2) = -2C\theta t + (pK_m^H + C\theta^2)$$

astfel că, reprezentînd $(pK_1^H - ct^2)$ în funcție de t, se obține o dreaptă de pantă $(-2C\theta)$ și cu ordonata la origine $(pK_m^H + C\theta^2)$, din acestea deducîndu-se valorile θ și pK_m^H (tabelul 3). Graficul de reprezentare a lui pK_1^H în funcție de t este, de asemenea, liniar pe un anumit domeniu, dar Harries și Wright au observat că această porțiune este în realitate un arc de parabolă aproximat cu o dreaptă [10].

Valorile ΔH se obțin, de asemenea, din valorile θ și t, pe baza ecuației:

$$\Delta H = 2{,}303.\ RT^2(t-\theta)\ 10^{-4},$$

care a fost propusă de Harned și colab. [7—9].

Discuții

Consultînd datele din literatură [11] în ceea ce privește valorile lg K_1^H la 2-hidroxiacetofenonoximă (HAO) (11,99) și la 5-cloro-2-hidroxiacetofenonoximă (CHAO)(11,26), la 40°C în dioxan 75% la μ = 0,1M (KNO_3), se constată o scădere a valorii lg K_1^H prin introducerea substituentului electrofil.

Valoarea lg K_1^H pentru CHMAO (11,16 la 27°C), precum și modificarea ce apare la CHAO față de HAO se explică astfel:

1. Efectul—I al substituentului clor-electronegativ-în CHAO reduce densitatea electronică la oxigenul grupării fenolice, facilitînd astfel disocierea protonului, adică mărind aciditatea în raport cu compusul înrudit.

Gruparea metil fiind, de asemenea, electronegativă, prin substituirea în poziția 4, mărește și mai mult aciditatea, ceea ce echivalează cu descreșterea lg K_1^H la CHMAO.

2. Clorul este în general un donor p—π (efect pozitiv de conjugare $+M$). Totuși, el poate utiliza și orbitalii săi d, astfel încît să aibe loc o rezonanță între orbitali d și orbitali π acceptori [12, 13]. O astfel de posibilitate se poate manifesta mai semnificativ în CHMAO, datorită existenței în moleculă a unor grupări puternic donoare de electroni, așa cum este, de exemplu, gruparea fenolitcă din para.

3. Ca efect al grupării metil în pozițiile *orto* și *para*, densitatea electronică crește în aceste poziții și, implicit, la azotul grupării oxiimino, forțînd gruparea —OH să dea legături de hidrogen cu grupa = NOH. În acest fel caracterul acid este micșorat [14]. Aceasta explică diferența mică în ceea ce privește aciditatea prin efectul de substituție, care este și mai mult micșorat datorită distanțelor mari.

Valorile medii pentru lg K_1 și lg K_2 sînt indicate în tabelul 1. Datorită concentrațiilor mici de ion metalic utilizate ($\sim 10^{-3}$M), formarea complecșilor polinucleari a putut fi neglijată. Raportul metal/ligand fiind luat 1/5, s-a realizat numărul maxim de coordinație al ionilor metalici. Eroarea medie pătratică [6] a fost foarte mică ($\pm$0,03), demonstrîndu-se astfel corectitudinea valorilor constantelor.

Datele din tabelul 1 arată că pentru toate sistemele ordinea constantelor de stabilitate este: Pd > Cu > VO > UO_2 > Be > Zn > Ni > Co > > Mn > Cd. Această ordine este în concordanță cu cea obținută de Irving și William [15] (Zn < Cu > Ni > Co > Mn).

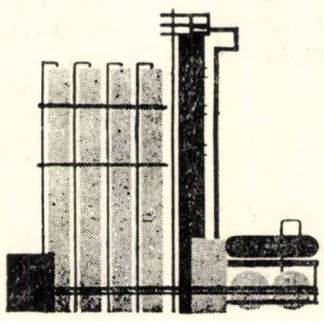
O diferență relativ mare a fost observată între valorile lg K_1 pentru chelatul cu Cu(II) și cele ale altor chelați metalici. Înalta stabilitate a chelatului Cu(II) poate fi explicată prin formarea unui complex plan pătrat, structură observată de obicei la complecșii Cu(II) [16]. Valoarea mare pentru lg K_1 la chelatul Zn(II) în comparație cu cea pentru Ni(II) se poate datora unei mai mari interacțiuni metal-ligand între orbitalii π ai Zn(II) și ai ligandului.

Ordinea constantelor de stabilitate a chelaților în diferiți solvenți este: dioxan > acetonă > etanol ordine inversă celei a valorilor constantelor dielectrice ale solvenților respectivi (etanol > acetonă > dioxan).

Se poate observa din tabelul 1 că valoarea constantei de stabilitate crește cu descreșterea tăriei ionice a soluției, în concordanță cu ecuația Debye-Huchel [17].

Bibliografie

1. Saksena, R. N. și Panday, K. K., J. Ind. Chem. Soc., **49**, 1972, p. 779.
2. Lal, K. și Gupta, S. P. Gurukul Kangri Univ., J. Sc. Res., **6**, 1975, p. 8.
3. Gupta, S. P., Srivastava, S. K. și Lal, K. Ind. J. Chem., **13**, 1975, p. 297.
4. Lal, K. și Gupta, S. P. Ind. J. Chem., **13**, 1975, p. 973.
5. Lal, K. și Gupta, S. P. Curr. Sci., **44**, 1975, p. 178; 652.
6. Irving, H. și Rossotti, H. S. J. Chem. Soc., 1953, p. 3397, 1954, p. 2904.
7. Harned, H. S. și Ehlers, R. M. J. Am. Chem-Soc., **55**, 1933, p. 652.
8. Harned, H. S. și Kazanjian, L. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1936, p. 1912.
9. Harned, H. S. și Embreo, N. D. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 1050.
10. Harries, H. J. și Wright, G. I. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1969, p. 3149.
11. Patel, R. P. și Patel, R. D. J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1970, p. 2591.
12. Mullikan, R. S. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 884.
13. Baliah, V. și Uma, M., Naturwissanscheftan, **21**, 1958, p. 512.
14. Dearden, J. C. și Forbes, W. F., Canad. J. Chem. **38**, 1950, p. 1852.
15. Irving, H. și Williams, R. J. P., J. Chem. Soc. 3192, 1953; Nature, **162**, 1948, p. 746.
16. Charles, R. G. și Freiser, H. Anal. Chim. Acta., **11**, 1954, p. 101.
17. Nasanen, R. și Ekman, A. Acta. Chem. Scand., **6**, 1952, p. 1389.



MARIA MIHĂILESCU
ROBERT LIPKOVICS
LAURA PREDA
IONEL ANTONESCU
MIRCEA GEORGESCU

Stabilirea conținutului de hidrocarburi aromatice C_9 din benzinele de reformare catalitică

I. Potențialul de pseudocumen

D.C. 547.535.3-032

The multiple possibilities of turning to account in the near future the aromatic hydrocarbons C_9 and C_{10} justify the ever increasing preoccupation for the separation of these compounds from the catalytical reforming gasolines. Estimating the separation possibilities of these compounds firstly requires the knowledge of the composition of the fractions which can eventually be processed.

The paper presents the compositions of the aromatic hydrocarbon concentrates resulting from the catalytical reforming gasolines in the Socialist Republic of Romania with special reference to pseudocumen. Some liquid-vapour equilibrium data concerning certain C_9 hydrocarbons in the aromatic concentrates will be published subsequently.

Dintre hidrocarburile aromatice C_9—C_{10} pseudocumenul — 1,2,4-trimetilbenzenul tinde să devină materia primă de bază în industria rășinilor poliesterice, poliamidice și a plastifianților cu proprietăți superioare. Astfel, anhidrida acidului trimelitic, necesară la sinteza poliesterilor, se obține prin oxidarea pseudocumenului, iar dianhidrida piromelitică necesară la obținerea rășinilor poliimidice termostabile, rezultă prin alchilarea pseudocumenului și oxidarea izopropilpseudocumenului.

Mezitilenul-1,3,5-trimetilbenzenul și hemimelitenul-1,2,3-trimetilbenzenul au posibilități de utilizare similare, produsele lor de oxidare, acidul trimesic și respectiv acidul hemimelitic, avînd însă proprietăți inferioare față de produsele de oxidare ale pseudocumenului, motiv pentru care sînt mai puțin utilizate.

Etiltoluenii constituie o sursă importantă pentru obținerea viniltoluenilor, monomeri cu posibilități largi de utilizare la fabricarea unor polimeri sau copolimeri, iar lacurile pe bază de viniltolueni prezintă transparență și o foarte bună rezistență termică și chimică.

La rîndul său durenul este folosit pentru obținerea izocianaților, a polieterilor pentru plastifianți, a dianhidridei piromelitice, precum și în alte numeroase domenii.

Separarea hidrocarburilor aromatice C_9—C_{10} din benzina de reformare catalitică este justificată și de faptul că sursele clasice cocsochimice nu pot satisface necesarul în creștere de astfel de hidrocarburi.

Analiza unor concentrate de hidrocarburi aromatice din instalațiile de reformare catalitică și majorarea producției de xileni a indicat un conținut de pseudocumen și de etiltolueni de 30—40% [1—12].

Aprecierea posibilităților de separare a acestor componenți din produsele rezultate din instalațiile de reformare catalitică, impune în primul rînd cunoașterea potențialului de componenți utili, precum și a naturii și concentrației celorlalți componenți prezenți în amestec, care influențează în mod direct asupra separării.

Scopul acestei lucrări este de a prezenta investigațiile făcute în această direcție pe instalațiile de reformare catalitică din țară, cu referire specială la pseudocumen și etiltolueni.

Date experimentale

Fracțiunile de hidrocarburi aromatice C_9 studiate au fost analizate periodic prin cromatografie în fază gazoasă, iar valorile reprezentative pentru condiții extreme de realizare a procesului de reformare catalitică sînt prezentate în lucrare.

Analizele au fost efectuate cu un cromatograf Willy-Geide G. C. H. F. 18.3 cu dublu detector de ionizare cu flacără, prevăzut cu două coloane paralele

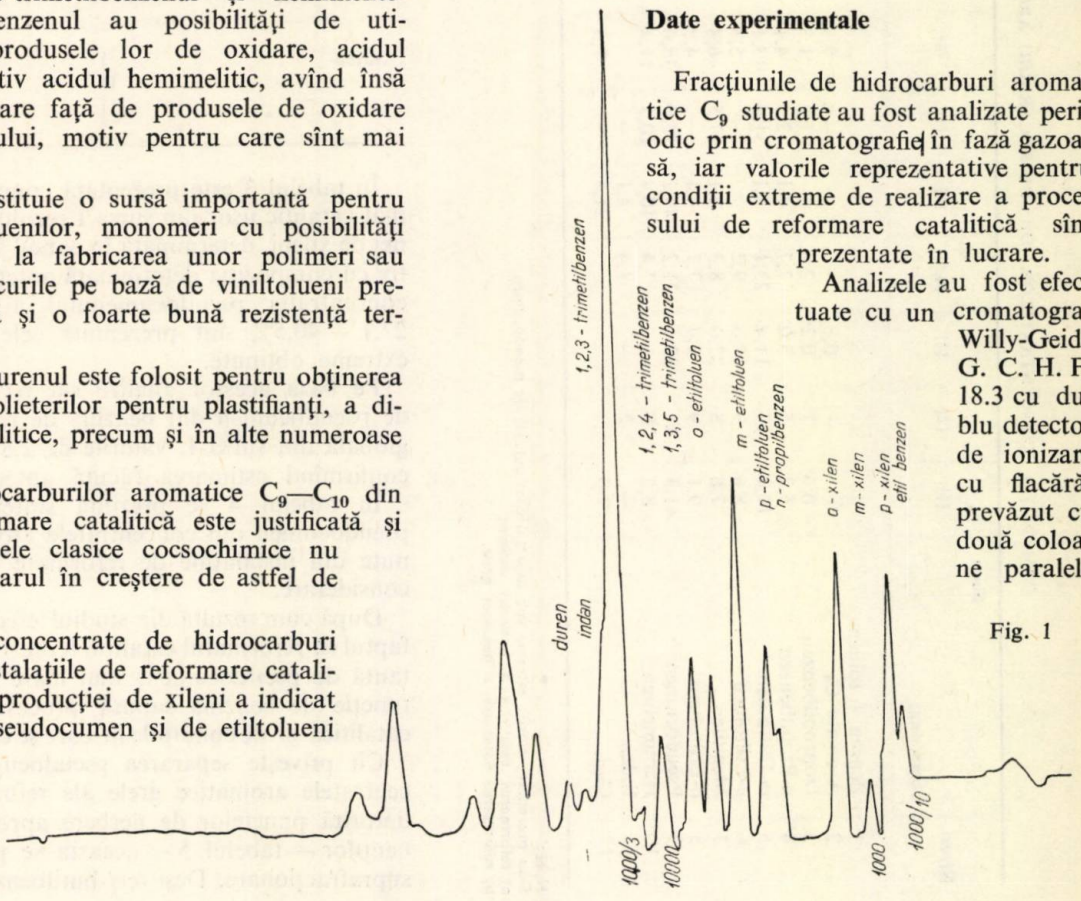


Fig. 1

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CONCENTRATELOR DE HIDROCARBURI AROMATICE C_{9+} REZULTATE LA REFORMAREA CATALITICĂ A BENZINELOR

Nr. crt.	Componenți / Sursa	[1]	[2]	[3]	[4,5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	I[a]	I[b]	II	III
1	Benzen + toluen	—	—	—	—	—	—	—	—	23,1	—	—	—	—	0,5 — 0,1	0,7 — 1,0
2	Aromate C_8	—	—	0,8	—	—	—	7,9	—	35,3	—	—	27,2 — 13,7	2,9 — 0,8	34,5 — 21,5	16,9 — 28,8
3	Izopropilbenzen	0,6	1	0,2	2,0	—	1,3	1,3	—	1,3	0,5 — 0,6	0,6	0,5 — 0,7	0,7 — 0,5	1,7 — 1,5	1,5 — 1,4
4	*n*-Propilbenzen	5,2	5	5,0	7,7	0,1	2,5	4,1	—	4,0	—	5,2	1,6 — 1,2	7,0 — 6,9	5,1 — 2,6	6,9 — 4,5
5	*m*-Etiltoluen	17,4	17	11,4	23,1	3,1	31,4	13,1	17,0	6,3	11 — 23	17,2				
6	*p*-Etiltoluen	8,6	9	17,6	9,2	—	—	5,3	9,0	2,8	8 — 11	8,6	15,3 — 18,2	22,2 — 23,8	16,6 — 23,4	13,0 — 14,7
7	Mezitilen	7,6	8	22,0	8,3	7,1	17,5	6,8	7,5	3,2	7 — 13	7,6	8,7 — 8,4	9,5 — 8,5	6,2 — 5,6	5,1 — 6,1
8	*o*-Etiltoluen	9,1	9	9,9	7,7	4,1	—	4,8	9,0	—	9 — 12	9,1	3,7 — 3,0	6,7 — 5,5	4,3 — 5,0	4,1 — 3,6
9	Pseudocumen	41,3	41	33,1	31,2	49,2	37,0	38,0	41,0	17,0	30 — 40	41,3	27,1 — 40,5	18,5 — 19,7	16,0 — 21,6	15,6 — 13,4
10	Hemimeliten	8,2	8	—	7,4	10,4	10,3	11,4	8,0	4,6	8 — 10	8,2	5,8 — 6,3	3,2 — 3,5	3,6 — 3,9	5,2 — 3,9
11	Inden	—	2	—	3,4	4,1	—	—	—	—	—	2,0	—	—	—	—
12	C_{10+}	2,0	—	—	—	21,8	—	7,3	8,5	2,6	—	—	10,1 — 8,0	29,3 — 30,8	11,5 — 14,8	31,0 — 22,6

Notă:
S-au prezentat valorile extreme sub aspectul conținutului de pseudocumen.
a) reformarea catalitică a benzinei ușoare;
b) reformarea catalitică a benzinei grele.

de 4 m lungime și diametru 2,5 mm și cu programator de temperatură. Umplutura utilizată a fost Chromosorb W 60—80 mesh impregnat cu 4% bentonă 34, 1% dodecilftalat și 3% silicon OV-17.

Condițiile de lucru au fost următoarele:

— temperatura 60—170°C cu rația de programare de 3°C/min.
— temperatură injector 200°C
— temperatură detector 180°C
— viteza de rulare a hîrtiei 600 mm/h
— mărimea probei 0,3 μl.

În figura 1 este prezentată o cromatogramă reprezentativă obținută în condițiile menționate.

Compozițiile concentratelor de hidrocarburi aromatice C_9 studiate sînt prezentate în tabelul 1, comparativ cu valorile indicate de diferiți autori [1 ÷ 12] care au analizat fracțiuni similare de hidrocarburi rezultate în procesul de reformare catalitică.

Referitor la conținutul de pseudocumen din reformatul catalitic există indicații diferite; unii autori [2] au arătat că acesta conține de patru ori mai mult pseudocumen decît benzen, iar alții [13], menționează că pseudocumenul reprezintă 3% din reformatul catalitic global, sau 2/3 din benzenul conținut.

În cazul benzinelor de reformare catalitică, care au furnizat concentratele de hidrocarburi aromatice C_9 studiate, raportul pseudocumen/benzen este prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2

RAPORTUL PSEUDOCUMEN/BENZEN ÎN BENZINELE DE REFORMARE CATALITICĂ CARE AU FURNIZAT CONCENTRATELE DE HIDROCARBURI AROMATICE C_9

Benzină de reformare catalitică		Raportul pseudocumen/benzen
Sursa	I	1,16—1,27/1
	II	1,69—2,26/1
	III	0,70—0,83/1

În tabelul 3 este prezentată compoziția unui reformat catalitic ușor din sursa I rezultat la fundul coloanei de xileni, determinată în cursul studiului comparativ cu compoziția determinată anterior [13]. Deoarece concentrația pseudocumenului a variat în limita 27,1 — 40,5% sînt prezentate cele două compoziții extreme obținute.

Pe baza acestor analize s-a recalculat conținutul de pseudocumen din benzina de reformare catalitică globală din sursa I, valorile de 2,8 — 3,1% obținute, confirmînd estimarea făcută anterior [13].

În tabelul 4 se prezintă sintetic conținutul de pseudocumen din concentratele aromatice grele obținute din instalațiile de reformare catalitică luate în considerare.

După cum rezultă din studiul efectuat, se confirmă faptul că reformatul catalitic reprezintă o sursă importantă de pseudocumen, mai mare sau mai mică, în funcție de benzina supusă procesului de reformare catalitică și de condițiile în care se desfășoară aceasta.

Cît privește separarea pseudocumenului din concentratele aromatice grele ale reformatului catalitic, datorită punctelor de fierbere apropiate ale componenților — tabelul 5 — aceasta se poate realiza prin suprafracționare. Deși *terț*-butilbenzenul are punctul

Tabelul 3

COMPOZIȚIA REFORMATULUI CATALITIC UȘOR DIN SURSA I

Nr. crt.	Componenți	Concentrația, % gr.		
		anterioară [13]	minimă	maximă
1	Etilbenzen	1,8	0,5	0,1
2	*m* + *p*-Xilen	15,8	8,0	3,4
3	*o*-Xilen	19,9	10,7	10,2
4	*i*-Propilbenzen	1,1	0,5	0,7
5	*n*-Propilbenzen	2,5	1,6	1,2
6	*m* + *p*-Etiltoluen	14,9	15,3	18,2
7	Mezitilen	5,2	8,7	8,4
8	*o*-Etiltoluen	5,1	3,7	3,0
9	Pseudocumen	23,0	27,1	40,5
10	Hemimeliten	6,1	5,8	6,3
11	Aromatice C_{10}^{+}	4,6	10,1	8,0
	Total	100,0	100,0	100,0

Tabelul 4

CONȚINUTUL DE PSEUDOCUMEN DIN CONCENTRATELE DE HIDROCARBURI AROMATICE GRELE DIN DIFERITE SURSE

Concentrate aromatice grele de la reformarea catalitică a benzinei		Pseudocumen, % gr.	
		minim	maxim
Sursa	I (reformarea benzinei ușoare)	27,1	40,5
	I (reformarea benzinei grele)	18,5	19,7
	II	16,0	21,6
	III	13,4	15,6

Indicațiile referitoare la dimensionarea tehnologică a coloanelor, diferă însă de la caz la caz [1, 2, 21]. Mai mulți autori au indicat că pentru separarea pseudocumenului de înaltă puritate sînt necesare 50—100 talere teoretice și o rație de reflux de 10:1.

Concluzii

Benzina de reformare catalitică reprezintă o sursă importantă de pseudocumen, component cu posibilități certe de valorificare superioară.

Studiul efectuat a urmărit să stabilească potențialul de pseudocumen, precum și natura și concentrația celorlalți componenți din fracțiunile de hidrocarburi aromatice C_9 rezultate din instalațiile de reformare catalitică.

Analizele efectuate au confirmat că pseudocumenul reprezintă aproximativ 3% din benzina de reformare catalitică.

În concentratele de hidrocarburi aromatice grele studiate, pseudocumenul se concentrează pînă la valori de 27,1—40,5%.

Datorită naturii componenților fracțiunii de aromatice grele separarea pseudocumenului impune realizarea operației de superfracționare în două trepte succesive.

Bibliografie

1. Scott, K., Hydroc. proces., and Peter. Ref. **42**, nr. 3, 1963, p. 109.
2. Eby, L. T. și Newman, P. E., Hydroc proces and Petr. Ref. **42**, nr. 3, 1963, p. 118
3. Leitman, Ia, I., Diarov, I. N. și Pevzner, M. S. Neftehimia, **2**, nr. 2, 1962, p. 242
4. Smeykal, K. și Köthing, M., Chem. Techn. **13**, nr. 7—8, 1961, p. 403
5. Smeykal, K., Hanthal, H. G. și Engler, W., Chem. Techn, **14**, nr. 12, 1962, p. 732
6. Bohlmann, D., Wehner, K. și Leibnitz, E., Z. Prakt. Chem. **4**, nr. 29, 1965, p. 215.
7. Vybinal, I., Chem. prümysl, **38**, nr. 12, 1963, p. 617.

Tabelul 5

PUNCTELE DE FIERBERE ALE PRINCIPALELOR HIDROCARBURI AROMATICE C_9

Nr. crt.	Component	Indicația bibliografică									
		[1,10]	[11]	[12]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]
1	Izopropilbenzen	152,39	152,4	152,2	—	—	152,4	152,2	—	152,392	152,39
2	*n*-Propilbenzen	159,22	159,2	159,4	—	—	—	159,45	159,2	158,984	159,22
3	*m*-Etiltoluen	161,30	161,5	161,1	—	162,5	—	161,3	161,3	161,303	161,31
4	*p*-Etiltoluen	161,99	162,5	162,2	—	158,9	—	162,0	162,0	161,989	161,99
5	Mezitilen	164,72	164,64	165,0	164,72	—	164,7	164,7	164,7	164,716	164,72
6	*o*-Etiltoluen	165,15	165,1	165,0	—	162,0	—	165,1	165,2	165,153	165,15
7	*terț*-Butilbenzen	169,12	—	—	—	—	—	168,8	—	169,119	169,12
8	Pseudocumen	169,35	169,18* 169.5**	169,4	169,35	—	169,3	—	—	169,351	169,35
9	Hemimeliten	176,08	176,10	176,1	176,08	—	—	—	176,1	176,08	176,08

Notă:

* Forma cristalină I

* * Forma cristalină II

de fierbere cel mai apropiat de pseudocumen și anume 169,12°C față de 169,35°C, totuși în calculul separării nu este luat în considerare, deoarece prezența sa nu a fost evidențiată în fracțiunile studiate.

Ținînd seama de componenții prezenți în amestecul de hidrocarburi aromatice C_9 separarea pseudocumenului impune două trepte de fracționare:

— treapta I-a de îndepărtare a componenților ușori, inclusiv *o*-etiltoluenul;

— treapta a 2-a de separare a pseudocumenului de impuritățile grele.

8. Kaciurina, N. I., Prokofiev, K. V. și Trupanova, A. G., Neftepererab. i Neftehim, nr. 5, 1965, p. 32.
9. Rudziecka, M. și Sznajder, J., Prezem. Chem., **46**, nr. 10, 1967, p. 570.
10. Wingerter, K. H., Chem. Techn. **14**, nr. 5—6, 1962, p. 333.
11. Rabczuk, A. și Matezenska, B., Przem. Chem, **48**, nr. 8—9, 1969, p. 517.
12. Asinger, Von, F., Brennstoff-Chem,. nr. 10, 1965, p. 316.
13. Grigorescu, D., Petrol și gaze, **16**, nr. 7, 1965, p. 395.
14. Earhart, H. W., Polymethylbenzenes, Ed. Noyes, 1971.
15. * * * Handbook of chemistry and physics, The chemical Rubber publishing Co., **44**, ed., 1962.
16. Mamedaliev, G. M., Simașko, V. V. și Sipakova, L. M., Neftehimia, **4**, nr. 4, 1964, p. 618.
17. Holles, O. L., Anal. Chem., nr. 33, 1961, p. 353.
18. Vindergans, M. S. și Afanasiev, M. I. Him. i. tehnol. topliv i masel, nr. 12, 1963, p. 28.
19. * * * J. Chromatog, **26**, nr, 1, 1967, p. 262.
20. * * * Anal. Chem. **40**, nr. 3, 1968, p. 531.
21. Erhardt, H. W. și Newman, P. E., Petr. Ref. **43**, nr. 3, 1963, p. 118.

* * *

MOISE IENCIU
NICOLAE PANAIT
ION CONSTANTIN

Cercetări experimentale privind prelucrarea șisturilor bituminoase indigene cu HCl în vederea obținerii Al_2O_3. II

D.C. 662.67:661.862.22

This work covers the test data obtained from bituminous schist reprocessing with HCl, establishing the optimum conditions necessary for the solubilization process. It has been established the influence of various factors upon the extraction yield in solution of Al_2O_3 and Fe_2O_3.

Reducerea resurselor minerale cu conținut de Al_2O_3 a determinat intensificarea cercetărilor în vederea atragerii în circuitul economic a unor resurse cu caracteristici inferioare celor exploatate în prezent. Pe această linie, în ultimii ani, o deosebită importanță s-a acordat stabilirii unor tehnologii adecvate de prelucrare a șisturilor bituminoase, care ar putea reprezenta o materie primă de mare importanță pentru industria aluminiului.

În scopul valorificării Al_2O_3 din șisturile bituminoase au fost elaborate pînă în prezent tehnologii, dintre care se remarcă în mod deosebit cea care utilizează a agent de extracție soluții de HCl [1]. Cercetările experimentale efectuate au urmărit această tehnologie, avînd drept obiectiv stabilirea randamentelor de extracție a Al_2O_3 în faza de solubilizare a șisturilor cu HCl și influența diferiților factori asupra acestora.

1. Condiții experimentale

Cercetările experimentale s-au realizat pe instalații și aparate specifice hidrometalurgiei la presiune normală. Șistul brut a fost calcinat în cuptoare electrice cu bare de silită, apoi solubilizat în soluții de HCl într-o instalație termostatată, cu reglarea automată a temperaturii. Pulpa rezultată în urma procesului de solubilizare a fost filtrată, obținîndu-se o soluție de cloruri de fier și aluminiu (de culoare galbenă) și un reziduu care înglobează în majoritate silicea. Cele două produse obținute au fost analizate chimic, urmărindu-se în special comportarea aluminiului și a fierului.

Soluțiile de cloruri au fost supuse apoi unor încercări în vederea eliminării fierului și a recuperării Al sub formă de oxid.

În vederea stabilirii parametrilor optimi ai fazei de solubilizare, care este faza principală a procesului, s-au determinat randamentele de extracție în diferite condiții experimentale. Parametrii principali care influențează procesul de solubilizare sînt:

— granulația șistului, x_0, ochiuri/cm^2;
— durata de calcinare, x_1, h;
— temperatura de calcinare, x_2, °C;
— durata de solubilizare, x_3, h;
— temperatura de solubilizare, x_4, °C;
— excesul de HCl, x_5, %;
— concentrația soluției de HCl, x_6, %.

În timp ce s-a studiat influența unei variabile, toate celelalte au fost menținute constante.

Compoziția chimică a șistului înainte și după calcinare este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

	Compoziția, %					
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	P.C.	Altele (Na_2O,K_2O, CaO, MgO)
Șist brut	28,70	9,10	46,59	1,36	12,25	2
Șist calcinat	29,10	9,20	56,82	1,41	—	5,47

2. Rezultate experimentale și interpretarea lor

Primele serii de cercetări au fost efectuate în scopul stabilirii influenței condițiilor de calcinare a șistului brut asupra randamentelor de extracție a Al_2O_3 și Fe_2O_3.

Cercetările anterioare efectuate asupra procesului de calcinare prin analize termice au dus la concluzia că domeniul optim de temperatură este de 650—750°C, corespunzător unui timp de calcinare de circa 2,5—3 ore. Corespunzător acestor date, experiențele au fost efectuate pe șisturi calcinate la temperaturi de 600—750°C și durate de calcinare de 1—5 ore.

În cazul experiențelor, ceilalți factori ce influențează randamentele de extracție au fost menținuți constanți la valori obținute prin testări prealabile (x_0 — 4900 ochiuri/cm^2, x_3 — 2 h, x_4 — 90°C, x_5 — 100%, x_6 — 20%).

Din analiza rezultatelor experimentale (tabelul 2 și fig. 1 și 2), rezultă randamente de extracție a Al_2O_3 maxime pentru temperaturi de calcinare de 650—700°C.

Nota I a apărut în Revista de chimie, 27, nr. 6, 1976, p. 494.

Tabelul 2

EXTRACȚIA DE ALUMINĂ ȘI FIER, FUNCȚIE DE DURATA PROCESULUI DE CALCINARE ȘI TEMPERATURĂ

Durata de calcinare, h	Temperatura de calcinare, °C							
	600		650		700		750	
	randamentul de extragere a Al_2O_3 și Fe_2O_3 în soluție, %							
	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	41,1	36,5	54,8	43	57,6	46,4	60,5	50,0
2	48,8	44,1	61,1	52,6	64,8	56,8	63,5	53,5
3	59,1	51,9	70,6	58,8	68,5	61,8	66,3	56,8
4	60,2	52,9	72,1	61,8	67,8	64,6	67,8	60,1
5	61,8	54,8	73,0	63,8	70,6	68,2	69,1	61,2

Extracția Al_2O_3, în funcție de durata procesului de calcinare, prezintă o creștere mai importantă pentru durate cuprinse între 1 și 3 ore după care creșterea este mult mai mică. Extracția fierului este maximă la 700°C. Din considerente economice și, mai ales, avînd în vedere extracția fierului, se poate considera că durata optimă a procesului de calcinare este de circa 3 ore. Concluziile ce se desprind din studiul influenței temperaturii și al duratei de calcinare asupra randamentelor de extracție a Al_2O_3 sînt în concordanță cu rezultatele obținute prin analiza termică a șisturilor.

Pentru prelucrarea datelor experimentale prin metodele statisticii matematice, pe baza datelor din tabelul 2 și din alura curbelor din figura 1, s-a presupus următoarea dependență analitică între randamentul de extracție a Al_2O_3 și Fe_2O_3, în funcție de durata procesului de calcinare:

$$Y_{1,2} = \frac{x_1}{a + b x_1} \tag{1}$$

în care:

x_1 este durata procesului de calcinare, h;

$Y_{1,2}$ — extracția în alumină sau fier, %.

Prin liniarizarea ecuației (1) la forma:

$$\frac{x_1}{Y_{1,2}} = a + b x_1, \tag{2}$$

și aplicarea analizei regresive liniare, s-au obținut ecuațiile (3) și (4), care dau forma analitică a randamentelor de extracție a Al_2O_3 și, respectiv, Fe_2O_3, în funcție de durata procesului de calcinare:

$$Y_1 = 10^3 \frac{x_1}{6{,}512 + 12{,}324\ x_1} \tag{3}$$

$$Y_2 = 10^3 \frac{x_1}{10 + 13{,}692\ x_1} \tag{4}$$

Un alt parametru important al procesului de solubilizare este reprezentat de concentrația soluției de acid clorhidric (x_6). S-au făcut experiențe cu soluții de HCl cu concentrații de 5—35%. în condițiile: x_0 — 4900 ochiuri/cm², x_1 — 3 h, x_2 — 650°C, x_3 — 2 h, x_4 — 90°C, x_5 — 100%. Rezultatele experimentale (tabelul 3, fig. 3) arată o creștere însemnată a randamentului de extracție a Al_2O_3, corespunzător creșterii concentrației de HCl de la 5 la 20%.

Tabelul 3

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE HCl ASUPRA EXTRACȚIEI DE ALUMINĂ ȘI FIER

Concentrația de HCl, %	Extracția, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3
5	35,5	47,2
10	55,2	49,8
15	62,8	55,0
20	70,6	58,8
25	70,5	61,1
30	73,5	61,8
35	72,3	62,5

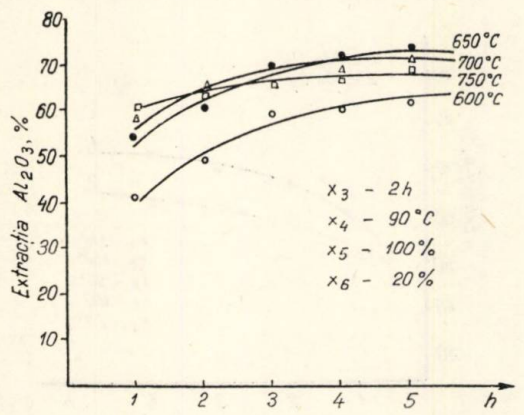


Fig. 1. Extracția aluminei în soluție, în funcție de temperatura și durata proceseului de calcinare.

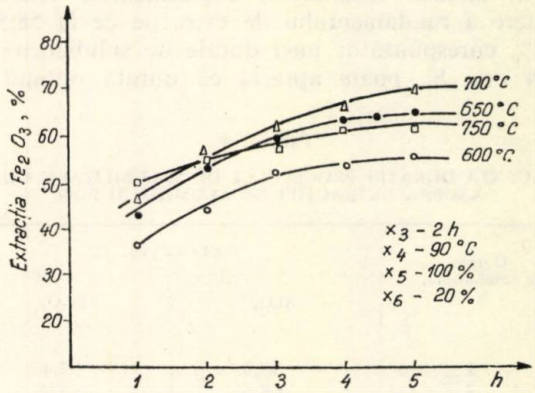


Fig. 2. Extracția fierului în soluție, în funcție de temperatura și durata proceseului de calcinare.

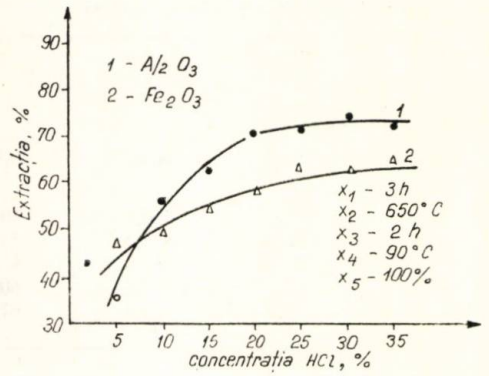


Fig. 3. Extracția aluminei (1) și fierului (2), în funcție de concentrația soluției de HCl, la solubilizare.

Creșterea în continuare a concentrației de HCl de la 20 la 35% determină o ușoară mărire a extracției de la 70,6 la 72,3% ceea ce nu poate justifica necesitatea unor astfel de concentrații ale HCl. Prin urmare, se poate afirma că optimul concentrației de HCl este de 20—25%.

Alura curbelor din figura 3 a condus la ipoteza unei dependențe a randamentelor de extracție a Al_2O_3 și, respectiv, a Fe_2O_3, în funcție de concentrația de HCl de forma:

$$Y_{1,2} = \frac{x_6}{a + bx_6} \quad (5) \quad \text{sau} \quad \frac{x_6}{Y_{1,2}} = a + bx_6 \quad (6)$$

Prin analiza regresivă liniară a datelor experimentale prezentate în tabelul 3 s-au obținut următoarele ecuații analitice:

$$Y_1 = 10^3 \frac{x_6}{77{,}676 + 10{,}865\, x_6} \quad (7)$$

$$Y_2 = 10^3 \frac{x_6}{43{,}753 + 14{,}77\, x_6} \quad (8)$$

Un alt grup de experiențe au urmărit influența duratei și a temperaturii procesului de solubilizare asupra randamentelor de extracție a Al_2O_3 și Fe_2O_3. În tabelul 4 și figura 4 se prezintă influența duratei de solubilizare în condițiile în care $x_0 = 4900$ ochiuri/cm², x_1 — 3 h, x_2 — 650°C, x_4 — 90°C, x_5 — 100%, x_6 — 20%.

Din analiza rezultatelor experimentale reiese o creștere a randamentului de extracție de la 58,5 la 73,4% corespunzător unei durate de solubilizare de 1—4 ore. Se poate aprecia că durata optimă de solubilizare este de circa 3 ore, după această durată, deși randamentul continuă să crească, apar greutăți în conducerea procesului, ca urmare a micșorării raportului L/S din cauza evaporării soluției.

Tabelul 4

INFLUENȚA DURATEI PROCESULUI DE SOLUBILIZARE CU HCl ASUPRA EXTRACȚIEI DE ALUMINĂ ȘI FIER

Durata de solubilizare, h	Extracția, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	58,5	52,4
2	68,5	59,8
3	70,2	62,1
4	73,4	62,8

Ecuația analitică a dependenței randamentului de extracție a Al_2O_3, în funcție de durata de solubilizare este de forma:

$$Y_1 = \frac{x_3}{a + b\, x_3} \quad (9)$$

sau, liniarizînd: $\frac{x_3}{Y_1} = a + bx_3$ (10)

Analiza regresivă liniară a datelor din tabelul 4 a condus la următoarea ecuație:

$$Y_1 = 10^3 \frac{x_3}{4{,}44 + 12{,}58\, x_3} \quad (11)$$

Temperatura de solubilizare este unul dintre factorii cei mai importanți ai procesului, avînd o influență directă atît asupra reacțiilor chimice propriuzise, cît și asupra difuziunii reactanților la limita interfazică.

S-au făcut testări experimentale pentru domeniul de temperatură de 80—98°C în condițiile în care x_0 — 4900 ochiuri/cm², x_1 — 3 h, x_2 — 650°C, x_3 — 3 h, x_5 — 100%, x_6 — 20%. Rezultatele obținute (tabelul 5, fig. 5) pun în evidență o creștere importantă a randamentului de extracție a Al_2O_3 de la 60 la 77,8%, corespunzător creșterii temperaturii de la 80 la 98°C. Creșterea temperaturii în continuare ridică o serie de probleme de ordin tehnic și

Tabelul 5

INFLUENȚA TEMPERATURII DE SOLUBILIZARE ASUPRA EXTRACȚIEI DE ALUMINĂ ȘI FIER

Temperatura de solubilizare, °C	Extracția, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3
80	60,0	52,4
85	64,8	57,5
90	70,2	62,1
95	75,1	68,3
98	77,8	75,1

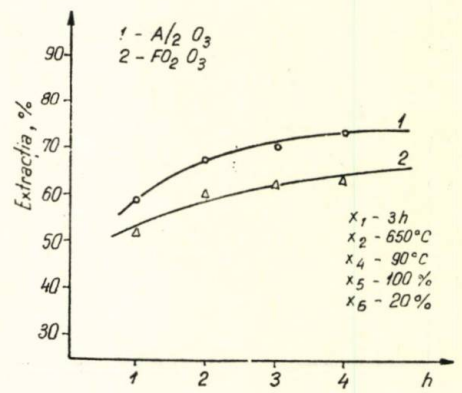


Fig. 4. Extracția aluminei (1) și fierului (2), în funcție de durata proceseului de solubilizare.

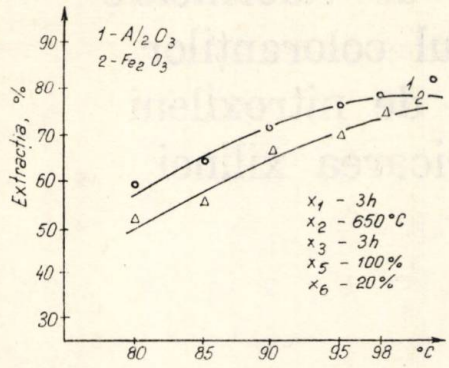


Fig. 5. Extracția aluminei (1) și fierului (2), în funcție de temperatura procesului de dizolvare cu HCl.

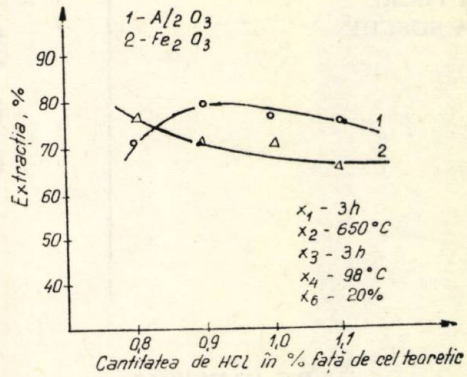


Fig. 6. Extracția aluminei (1) și fierului (2), în funcție de conținutul de HCl față de stoichiometricul necesar.

tehnologic, deoarece pentru această temperatură procesul de evaporare se intensifică în mod considerabil. Prin urmare, temperatura optimă de solubilizare se poate considera 98°C.

Ultimul grup de experienţe au urmărit modul în care excesul de HCl influenţează randamentele de extracţie (tabelul 6, fig. 6) în condiţiile în care ceilalţi parametrii s-au menţinut la valorile considerate a fi optime: x_0 — 4900 ochiuri/cm², x_1 — 3 *h*, x_2 — 650°C, x_3 — 3 h, x_4 — 98°C, x_6 — 20%.

Tabelul 6

INFLUENŢA CANTITĂŢII DE HCl FAŢĂ DE CEA STOICHIOMETRICĂ ASUPRA EXTRACŢIEI DE ALUMINĂ ŞI FIER

% HCl faţă de stoichiometric	Extracţia, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3
0,8	70,5	75,1
0,9	79,9	73,8
1,0	77,8	71,2
1,1	78,1	68,6

Curba extracţiei de alumină prezintă un maxim la un exces de 0,9 HCl, iar cea a extracţiei de fier la un exces de 0,8 HCl. Aceste valori par a fi în neconcordanţă cu unele legi ale chimiei, dar, avîndu-se în vedere natura şi compoziţia mineralogică a materialului studiat, ar fi posibilă alura curbelor din figura 6.

În continuare, orientativ, au fost încercate şi cîteva variante de purificare a soluţiilor de fierul conţinut în ele, dat fiind faptul că alumina obţinută poate fi utilizată ca materie primă în cuva de electroliză numai cu condiţia unei purităţi avansate.

S-au experimentat variantele de purificare cu ajutorul unor soluţii alcaline, prin salifiere cu HCl gazos şi prin extracţie lichid-lichid, dar din rezultatele obţinute rezultă că este necesar să se continue experimentările, în vederea stabilirii unei tehnologii optime.

3. Concluzii

Cercetările experimentale de laborator privind prelucrarea şisturilor bituminoase cu soluţii de HCl au condus la următoarele concluzii:

— materia primă, anterior solubilizării, trebuie supusă unui proces de calcinare — deshidratare în vederea distrugerii reţelei hidroaluminosilicaţilor, fapt care permite obţinerea unui material poros uşor atacabil de soluţii acide;

— extracţia aluminei şi fierului realizată prin atacul materiei prime cu soluţii de HCl depinde de o serie de factori, care depind şi ei atît de faza de calcinare a şistului brut, cît şi de faza de solubilizare a şistului calcinat. Randamente maxime de extracţie s-au obţinut în următoarele condiţii experimentale: x_0 — 4900 ochiuri/cm², x_1 — 3 h, x_2 — 650°C, x_3 — 3 h, x_4 — 98°C, x_5 — 90%, x_6 — 20%;

— pe soluţiile de cloruri s-au mai efectuat încercări preliminare de separare a fierului cu obţinerea unei alumine de o puritate acceptabilă. Au fost experimentate metodele de precipitare cu HCl gazos, de purificare alcalină, care în final au condus la obţinerea unei alumine cu un conţinut ridicat în fier (0,2—0,9%), neutilizabilă la obţinerea electrolitică a aluminiului.

Bibliografie

1. Christensen, A. L. Extraction of Alumina from Clay and Similar Materials by Hydrochloric Acid Processes. U. S. Depart. of the interior bureau of mines. Raport of investigations, 1962
2. Suskov, A. I., Troiţki, I. A. cap. Metallurghia aluminia Metallurghia legkih Metallov, Metallurgizdat, Moscova, 1965
3. Miller, R., Hixson, A. W. Giorgi, A. L. Alumina from Clay. Light Metall, nr. 3, 1963.
4. Brady, R. M. Mineralogy, Pergamon Press, New-York, 1962.
5. Parker, R. H. An Introduction to Chemical Metallurghy, Oxford, Pergamon Press, 1967.
6. Henderson, W. A. J. Metals, AIME, **16**, 1964, p. 155.
7. Brittan, M. I. Trans. South African Inst. Mining. Met. nr. 5, 1970, p. 278.
8. Duval, C. Chim. Anal. **54**, 1972, p. 132.
9. Kaliaghina, N. G. Trudî. Politehn. Inst.-Taskent, **225**, 1975, p. 64—72.
10. Dudin, V. P., Tabolov, A. Trudî. Politehn. Inst-Taskent, **221**, 1974, p. 23—27.

◇ ◇ ◇

FLORIAN URSEANU
LUCIAN FLORU
MIRCEA SOSCHIN

Posibilităţi de valorificare în domeniul coloranţilor a deşeului de nitroxileni de la fabricarea xilinei

D.C. 547.534.2:668.8

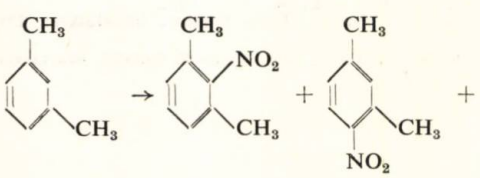
The paper presents the origin and composition of the raw mixture of nitroxylenes remained as waste after the isolation of 2-nitro-meta-xylene which is used for xyline fabrication and the way of turning it to account by the operation of reduction to amines. The isolation from the resulting mixture of the component found in the greatest proportion (73% of 2,4-dimethylaniline) and the possibility of obtaining on this basis some valuable dyes with practical uses are discussed. The working methods employed and the types of dyes obtained (pigments and acid dyes) are also described.

În prezent, o preocupare importantă o constituie studierea posibilităţilor de valorificare a produselor secundare care rezultă de la diferite procese de fabricaţie, acestea constituind surse de materii prime ieftine pe baza cărora se pot realiza produşi cu aplicabilitate practică.

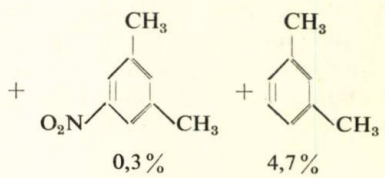
Înscriindu-se în acest context, în lucrare se descriu rezultatele încercărilor efectuate pentru valorificarea în domeniul coloranţilor a amestecului brut de nitroxileni rezultat ca deşeu într-una din etapele procesului de fabricaţie a xilinei.

Proveniența și compoziția deșeului de nitroxileni

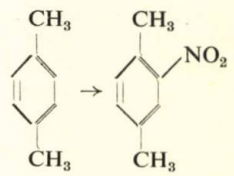
Din fracţiuni petroliere cu cifră octanică scăzută, supuse procesului de aromatizare Platforming, prin cristalizare fracţionată se obţine *p*-xilenul, care se foloseşte la fabricarea prin oxidare a acidului tereftalic, utilizat mai departe la fabricarea terilenei. Amestecul rămas după scoaterea *p*-xilenului este supus unei fracţionări pe coloană, în scopul îmbogăţirii în izomer *m*-xilen, rezultînd un alt amestec cu următoarea compoziţie: 75% *m*-xilen, 12% *p*-xilen, 6% *o*-xilen şi 7% etilbenzen. Acesta este supus procesului de nitrare în fază lichidă, obţinîndu-se un amestec de nitroderivaţi şi hidrocarburi aromatice nereacţionate (compoziţia este stabilită prin metoda analizei cromatografiei de gaze pe coloană, iar procentele se referă la 100 p. amestec brut rezultat prin nitrare):



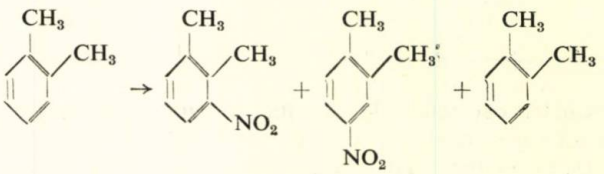
10% 60%



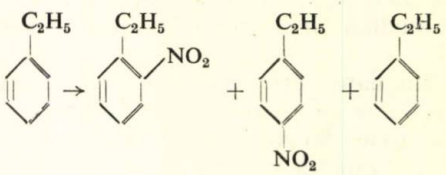
0,3% 4,7%



12%



3% 0,7% 2,3%



4% 2% 1%

Amestecul nitrat se supune unei duble fracţionări, prin care sînt scoase mai întîi hidrocarburile aromatice nenitrate şi apoi 2-nitro-1,3-dimetilbenzenul (2-nitro-*m*-xilen), care se foloseşte la fabricarea xilinei.

Amestecul brut de nitroxileni rămas în blaz reprezintă deşeu de fabricaţie, fără utilizări şi are aproximativ compoziţia: 73% 4-nitro-*m*-xilen, 0,36% 5-nitro-*m*-xilen, 14,6% 2-nitro-*p*-xilen, 3,69% 3-nitro-*o*-xilen, 0,85% 4-nitro-*o*-xilen, 4,9% 2-nitro-1-etilbenzen şi 2,6% 4-nitro-1-etilbenzen.

Prelucrarea amestecului de nitroxileni

Reducerea

$$4\,(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + 9Fe + 4H_2O \rightarrow 4\,(CH_3)_2C_6H_3NH_2 + 3Fe_3O_4$$

$$4C_2H_5\cdot C_6H_4NO_2 + 9Fe + 4H_2O \rightarrow 4C_2H_5\cdot C_6H_4NH_2 + 3Fe_3O_4$$

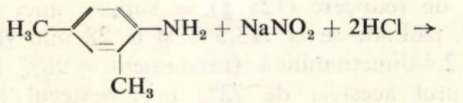
Amestecul brut de nitroxileni este redus cu praf de fontă și apă, în prezență de $FeCl_2$ drept catalizator, după metode similare descrise în literatură [1]. După reducere, masa se neutralizează cu soluție de hidroxid de sodiu, aminele formate se antrenează cu vapori de apă, se condensează și apoi se separă de apă.

Separarea amestecului de amine

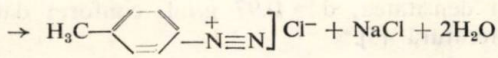
Din amestecul brut de amine obținut la faza anterioară de reducere se scoate, prin distilare la temperatura de 113,5°C și la o presiune de 28 mm Hg [2], 2,4-dimetilanilina (**1**) componentă care se găsește în cea mai mare proporție și care constituie materie primă pentru sinteze de coloranți.

Direcțiile de valorificare a 2,4-dimetilanilinei

I. Componentă diazotată (**2**) pentru obținerea unor coloranți azoici (**3**), prin cuplare cu diferite componente de cuplare:

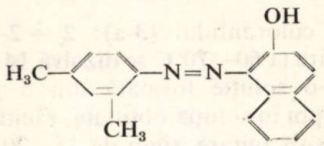


1

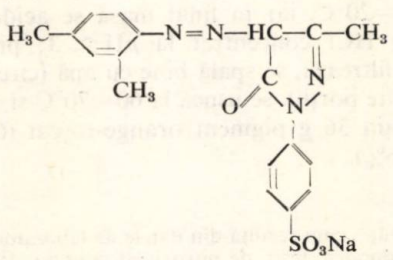


2

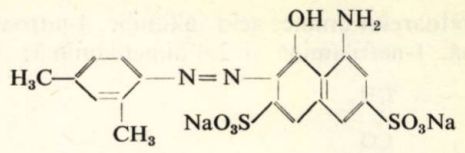
Au fost sintetizați șase coloranți (**3**) prin cuplarea sării de diazoniu (**2**) a 2,4-dimetilanilinei cu 2-naftol, sare de sodiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfonic, sare disodică a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acid H), acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (acid γ) și sare disodică a acidului 2-naftol-3,6-disulfonic (acid R); s-a lucrat după metode clasice descrise în literatură [1, 3]:



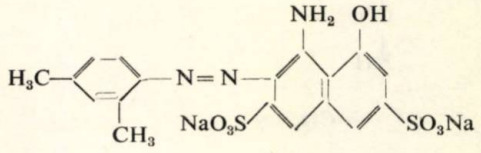
3-*a*



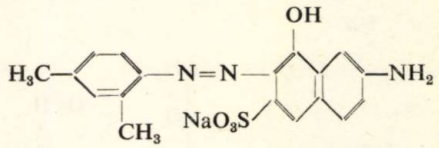
3-*b*



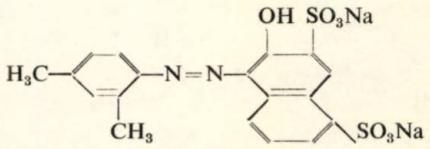
-3-*c*



3-*d*



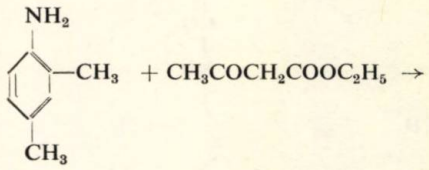
3-*e*



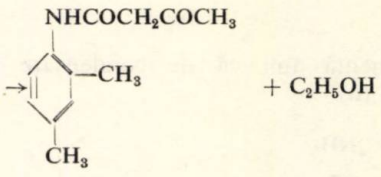
3-*f*

II. Componentă de cuplare cu anilidă (**4**) pentru obținerea unor coloranți azoici (**5**), prin tratare cu diverse componente diazotate.

Obținerea anilidei



1



4

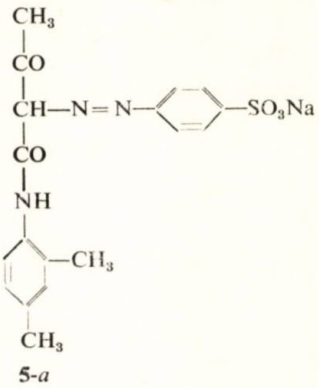
Anilida (**4**) s-a obținut prin încălzirea la reflux în *o*-xilen a 2,4-dimetilanilinei (**1**) cu acetilacetat de etil, în prezență de trietanolamină drept catalizator; pe măsura formării lui, alcoolul etilic a fost eliminat din masă prin distilare azeotropă cu solventul.

S-a lucrat după o metodă descrisă în literatură [1] pentru obținerea acetoacetanilidei.

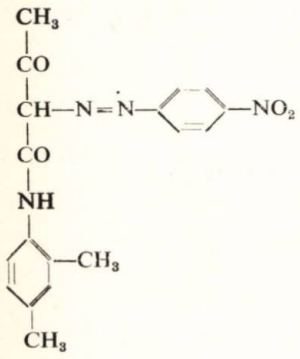
Obținerea coloranților azoici

S-au sintetizat cinci coloranți (**5**) prin cuplare la anilida 2,4-dimetilanilinei a sărurilor de diazoniu

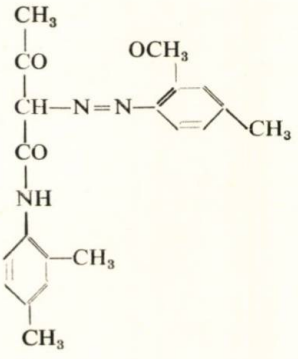
ale următoarelor amine: acid sulfanilic, 4-nitroanilină, cresidină, 1-naftilamină şi 2,4-dimetilanilină:



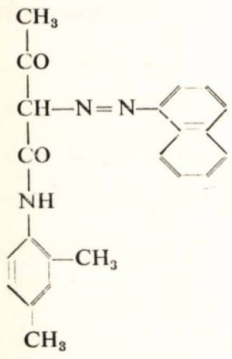
5-*a*



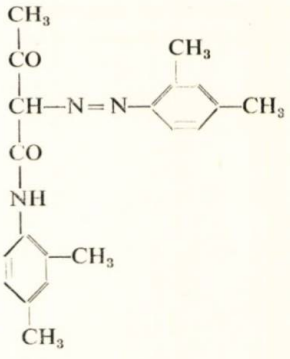
5-*b*



5-*c*

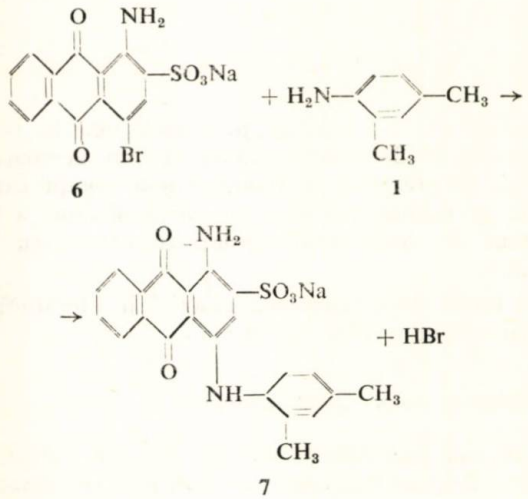


5-*d*



5-*e*

III. Componentă aminică de condensare cu acid bromaminic (**6**):



7

Condensarea 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonatului de sodiu (**6**) (acid bromaminic [4]) cu 2,4-dimetilanilină s-a efectuat prin încălzirea acestora la 95—98°C în mediu apos, în prezenţă de carbonat de potasiu, pentru neutralizarea acidului bromhidric format în reacţie, şi a sulfatului de cupru, drept catalizator, după o metodă asemănătoare descrisă în literatură [1].

Partea experimentală

1. Într-un reactor de oţel prevăzut cu agitator tip ancoră, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se încarcă 400 ml apă, 280 g praf de fier (fontă) şi 30 ml HCl 36%; amestecul se încălzeşte la fierbere timp de 10 min pentru formarea electrolitului ($FeCl_2$), apoi se picură într-o oră 200 g amestec brut de nitroxileni, menţinîndu-se tot timpul agitarea şi încălzirea. Reacţia de reducere se definitivează în circa opt ore, culoarea refluxului (observată la refrigerent) modificîndu-se de la galben la incolor. După terminarea reducerii, amestecul din reactor se neutralizează cu soluţie de hidroxid de sodiu, aducîndu-se la un *p*H = 7—7,5. Amestecul de amine format se antrenează cu abur din reactor (întorcînd refrigerentul descendent), iar condensatul se salifiază cu clorură de sodiu, pentru o separare netă a stratului uleios de stratul apos, mai dens. Se obţin circa 128 g (125 ml) amestec brut de amine (randament = 80%).

2. Amestecul brut de amine obţinut la faza anterioară de reducere (128 g) se supune unei distilări în vid, izolîndu-se la 113,5°C şi la 28 mm Hg circa 90 g 2,4-dimetilanilină (randament = 96% faţă de conţinutul acesteia de 73% în amestecul brut de amine); produsul are punctul de fierbere t.f. = 211—2°C şi densitatea, d = 0,97 g/ml, conform datelor din literatură [5].*

3. Prin încălzire la 60—70°C se dizolvă 12,1 g (12,4 ml; 0,1 mol) 2,4-dimetilanilină (**1**) în 50 ml apă şi 22 g (18,5 ml) HCl 36%. În soluţia obţinută, răcită la 0—5°C (se adaugă şi 50 g gheaţă), se picură apoi sub agitare, timp de 15 min, o soluţie rece formată din 7,6 g (0,11 mol) $NaNO_2$ în 30 ml apă; sfîrşitul reacţiei de diazotare se controlează cu hîrtie iod-amidonată.

Cu soluţia sării de diazoniu (**2**) astfel obţinută s-a trecut la sinteza coloranţilor (**3**).

4. Sinteza colorantului (**3-a**): **2** → 2-naftol.

Prin încălzire la 60—70°C se dizolvă 14,4 g (0,1 mol) 2-naftol într-o soluţie formată din 5 g NaOH în 200 ml apă, apoi în soluţia obţinută, răcită la 5—10°C, se introduce sub agitare, timp de 15—20 min, soluţia sării de diazoniu (**2**). Reacţia se definitivează într-o oră la 15—20°C, iar în final masa se acidulează cu soluţie de HCl concentrat la *p*H ≈ 3; precipitatul format se filtrează, se spală bine cu apă (circa 500 ml, în mai multe porţii), se usucă la 60—70°C şi se macină fin. Se obţin 36 g pigment orange-roşcat [6] (randament = 96%).

* Notă: După cum rezultă din datele de laborator, dintr-un g amestec brut de nitroxileni se obţin 450 g 2,4-dimetilanilină pură.

5. Sinteza colorantului (**3 — b**): **2** → 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonat de sodiu.

Prin încălzire la 40°C se dizolvă 27,6 g (0,1 mol) 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonat de sodiu în 200 ml apă împreună cu 16 g Na_2CO_3, apoi în soluția obținută, răcită la 0—5°C, se mai adaugă sub agitare, timp de 10—15 min încă 16 g Na_2CO_3 și soluția sării de diazoniu (**2**). Cuplarea se definitivează într-o oră. În final, colorantul rezultat se salifiază cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 ml soluție NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin circa 45 g produs (**3-b**) (conține și sare), ușor solubil în apă, care vopsește lîna în orange-gălbui strălucitor, rezistent la lumină și tratamente umede.

6. Sinteza colorantului (**3-c**): **2** $\xrightarrow[p\text{H alcalin}]{}$ acid H

Se dizolvă 34,1 g acid H (sare monosodică) într-o soluție formată din 10 g NaOH în 300 ml apă, apoi la soluția obținută, răcită la 0—5°C, se adaugă 100 g gheață și soluția sării de diazoniu (**2**) sub agitare, în 10—15 min. Pentru definitivarea cuplării se mai agită masa încă 30 de min, iar în final se aduce *p*H-ul la neutru cu soluție de HCl concentrat, se salifiază colorantul format cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 ml NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin circa 50 g produs (**3-c**) (conține și sare), ușor solubil în apă, care vopsește lîna în bordo, rezistent la lumină și tratamente umede.

7. Sinteza colorantului (**3-d**): **2** $\xrightarrow[p\text{H acid}]{}$ acid H

Se dizolvă 34,1 g acid H (sare monosodică) într-o soluție formată din 8 g NaOH în 300 ml apă și apoi se reprecipită prin acidulare cu soluție de HCl concentrat pînă la un *p*H slab acid (5—6). Masa se răcește la 0—5°C (adăugîndu-se și circa 100 g gheață) și în decurs de 10—15 min se toarnă peste aceasta, sub agitare, soluția sării de diazoniu (**2**); se reduce apoi treptat aciditatea în mediul de reacție prin tamponare cu soluție formată din 10 g CH_3COONa în 30 ml apă, cînd are loc cuplarea. Reacția se definitivează în 30 min, iar în final colorantul format se salifiază cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 ml soluție NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin circa 45 g produs (**3-d**) (conține și sare), solubil în apă, care vopsește lîna în violet-roșcat, rezistent la lumină și la tratamente umede.

8. Sinteza colorantului (**3-e**): **2** $\xrightarrow[p\text{H alcalin}]{}$ acid γ

Se dizolvă 23,9 g (0,1 mol) acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (acid γ) într-o soluție formată din 10 g NaOH în 400 ml apă, apoi în soluția obținută, răcită la 0—5°C (se adaugă și circa 100 g gheață), se introduce sub agitare, timp de 10—15 min, soluția sării de diazoniu (**2**). Cuplarea se definitivează în 30 min. În final, masa se neutralizează cu soluție de HCl concentrat, iar colorantul format se salifiază cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 ml soluție de NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin circa 35 g produs (**3-e**) (conține și sare), solubil în apă, care vopsește lîna în roșu-albăstrui rezistent la lumină și tratamente umede.

9. Sinteza colorantului (**3-f**): **2** → sare R

Se dizolvă 34,8 g (0,1 mol) sare R într-o soluție formată din 10 g NaOH în 400 ml apă, apoi la soluția obținută, răcită la 0—5°C, se adaugă 100 g gheață și soluția sării de diazoniu (**2**), sub agitare, timp de 10—15 min. Definitivarea reacției de cuplare are loc în 30 min. În final, masa se neutralizează cu soluție de HCl concentrat, apoi se salifiază colorantul format cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 ml soluție de NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin circa 40 g produs (**3-f**), solubil în apă, care vopsește lîna în roșu [7] rezistent la lumină și tratamente umede.

10. Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare și o coloană cu umplutură, încălzită electric, la capătul căreia se montează un termometru pentru controlul temperaturii distilatului și un refrigerent descendent, se introduc 600 ml *o*-xilen și un amestec de 3 g trietanolamină în 5 g etanol. Amestecul se încălzește la reflux, culegîndu-se circa 10 ml distilat (xilen + alcool). Se introduc în balon 156 g (1,2 mol) acetilacetat de etil în circa 30 min, la 100—110°C, și apoi 121 g (124 ml; 1 mol) 2,4-dimetilanilină în 2—2,5 ore, încălzind continuu amestecul la reflux; în timpul reacției de acilare alcoolul etilic distilă azeotrop cu xilen din masă pe la vîrful coloanei fiind condensat prin refrigerentul descendent. Reacția se definitivează în circa o oră, temperatura în balon ajungînd în final la 144°C; volumul distilatului este de circa 300 ml (xilen + alcool).

Conținutul balonului se răcește la 2—4°C, cînd are loc precipitarea produsului format, care apoi se filtrează, se spală cu xilen și se usucă la 60—70°C. Se obțin 150 g anilidă (**4**) (randament = 85%), produs alb avînd p.t. = 89°C, corespunzător datelor de literatură [8].

11. Se dizolvă prin încălzire la 50°C 17,7 g (0,1 mol) anilidă (**4**) într-o soluție formată din 5,5 g NaOH, în 60 ml apă; soluția obținută se răcește la 0—5°C (se introduc și 10—15 g gheață în masă), se neutralizează cu acid acetic pînă la *p*H slab acid (pe hîrtie de turnesol) și se adaugă 25 g acetat de sodiu cristalizat; are loc reprecipitarea fină a anilidei (**4**), care în această formă servește drept componentă de cuplare pentru sinteza coloranților (**5**).

12. Sinteza colorantului (**5-a**): acid sulfanilic → anilida **4**.

Se dizolvă, prin încălzire la 50—60°C, 17,3 g (0,1 mol) acid sulfanilic într-o soluție formată din 4 g NaOH în 100 ml apă, se adaugă 7,6 g (0,11 mol) $NaNO_2$ și se răcește soluția obținută la 0—5°C; se picură apoi sub agitare, în timp de 10 min, 14 g (7,6 ml; 0,137 mol) H_2SO_4 96%; sfîrșitul reacției de diazotare se verifică cu hîrtie iod-amidonată. Suspensia sării de diazoniu astfel obținută se picură în 10—15 min, sub agitare, peste suspensia de anilidă (**4**) pregătită anterior pentru cuplare (rețeta 11); are loc formarea colorantului, care se precipită prin salifiere cu NaCl, se filtrează, se spală cu 250 g soluție NaCl 30%, se usucă la 60—70°C și se macină fin. Se obțin 37 g produs (**5-a**) (conține și sare), care vopsește lîna în galben rezistent la lumină și tratamente umede.

13. Sinteza colorantului (**5-b**): 4-nitroanilină → anilida **4**.

Din 13,8 g 4-nitroanilină se prepară după modelul rețetei 3 sarea de diazoniu a acesteia, care, introdusă peste suspensia de anilidă (**4**) pregătită pentru cuplare (rețeta 11), duce la colorantul (**5-b**).

S-au obținut 40 g pigment galben (randament = 94%).

14. Sinteza colorantului (**5-c**) cresidină → anilida **4**

Pornind de la 13,7 g (0,1 mol) cresidină se prepară după modelul rețetei 3 sarea de diazoniu a acesteia care, cuplată cu anilida (**4**) (rețeta 11) formează colorantul (**5-c**). Se obțin 40 g colorant orange-roșcat (randament = 94,5%).

15. Sinteza colorantului (**5-d**): 1-naftilamină → anilida **4**

Se prepară după modelul rețetei 3 sarea de diazoniu a 14,3 g (0,1 mol) 1-naftilamină și se cuplează cu anilida **4** (rețeta 11) rezultînd colorantul **5-d**; s-au obținut 41 g pigment brun gălbui (randament = 94,5%).

16. Sinteza colorantului (**5-e**) : 2,4-dimetilanilină → anilida (**4**)

Prin tratarea sării de diazoniu **2** (rețeta 3) cu anilida (**4**) (rețeta 11) se formează colorantul (**5-e**). S-au obținut 39 g pigment galben-verzui (randament = 95,5%).

17. Sinteza colorantului (**7**)

Un amestec format din 20,2 g (0,05 mol) 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonat de sodiu, 7 g K_2CO_3 și 1,2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 180 ml apă se încălzește la 90—95°C pînă la dizolvarea acidului bromaminic (circa 15 minute); se adaugă apoi 24,2 g (0,2 mol) 2,4-dimetilanilină și se ridică temperatura la 95—98°C; condensarea durează circa 2,5—3 ore, iar sfîrșitul acesteia se controlează cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3 în sistem ascendent, folosind drept solvent apa, iar ca eluent un amestec format din 100 ml butanol + 20 ml etanol + 44 ml apă + + 1 ml soluție NH_3 25% (în final se observă pe hîrtia cromatografică produsul albastru de condensare format, lipsit de acid bromaminic nereacționat).

Se antrenează cu abur excesul de 2,4-dimetilanilină din masă, apoi se face o alcalinizare a acesteia cu soluție de NaOH pînă la un *p*H = 7,5—8 și se filtrează. Filtratul, care conține produsul de condensare format, se acidulează cu soluție de HCl la un *p*H = 6—6,5, se salifiază cu NaCl și se filtrează la 50°C. Precipitatul se spală pe filtru cu 500 ml soluție de NaCl 5% și se usucă la 70—80°C. Se obțin 20 g colorant (**7**) (randament = 90%) care vopsește lîna în albastru, rezistent la lumină și tratamente umede.

Concluzii

Obținerea 2,4-dimetilanilinei prin reducerea amestecului brut de nitroxileni, rămas ca deșeu după izolarea 2-nitro-*m*-xilenului care merge la fabricarea xilinei, urmată de izolarea ei prin distilare din amestecul de amine rezultat, constituie o posibilitate realizabilă în practică, avînd și o sursă ieftină de materie primă; procesele care se cer, reducerea nitroderivaților și distilarea aminei, sînt procese de rutină, întîlnite curent în fabricile cu profil de tehnologie chimică organică.

Amina astfel obținută poate fi utilizată în diverse scopuri, unul dintre acestea fiind și în domeniul de sinteză a coloranților; pe baza ei se pot realiza coloranți valoroși, cu utilizări practice, cum sînt și cei descriși în lucrare, unii dintre aceștia fiind produse deja consacrate.

Bibliografie

1. Sanielevici, H. și Floru, L. Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților. Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 70, 221, 138, 301, 223, 232, 229.
2. Stell, D. R. Tabliți davlenia parov individualnih beșeestv perevod s angliskovo. Izdatelstovo inostranoi literaturî, Moskva 1949.
3. Sanielevici, H. și Urseanu, F. Rev. Chim., **21**, nr. 2, 1971, p. 73.
4. Urseanu, F. și Floru, L. Rev. Roumaine Chim., **21**, nr. 2, 1976, p. 447.
5. * * * Manualul inginerului chimist. Ed. tehnică, București, **2**, p. 535.
6. * * * Brevet german 29067 (1883); Frd., **1**, p. 549; Colour Index nr. 12.140.
7. * * * Brevet german. 3229 (1878); Frd., **1**, p. 377; Colour Index nr. 16.150.
8. Fierz-David, Helv. Chim. Acta, **11**, 1928, p. 779; „Slovari organiceschih soedinenii", Izdatelistvo inostranoi literaturî, Moscva, 1949, p. 7.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU

BREVET R.S.R. NR. 59717

Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxidului de magneziu din dolomită, printr-un proces cuplat cu fabricarea sodei amoniacale.

În scopul eliminării impurităților, tratarea cu leșie de filtru se face în două trepte; în prima treaptă se solubilizează calciul și o mare parte a sărurilor de siliciu și metale grele, se distilă amoniacul și se filtrează $Mg(OH)_2$, iar în a doua treaptă se tratează precipitatul de $Mg(OH)_2$ cu leșie de filtru, se distilă amoniacul, iar soluția de $MgCl_2$ este purificată cu $MgCO_3$ și tratată cu $NaCO_3$ după procedee cunoscute.

Avantajele acestei invenții constau în:

— utilizarea dolomitei în locul calcarului, în cantități echivalente pentru fabricarea sodei calcinate, precum și a dolomitelor cu conținut ridicat în siliciu;

—reducerea poluării apelor reziduale în industria sodei calcinate, la substanțele solubile cu aproximativ 60%, suprimarea deversării substanțelor solide și reducerea suprafețelor de terenuri necesare depozitării unor deșeuri.

Dosar nr. 75 601
Data înregistrării: 26.07.1973
Data publicării: 15.12.1975
Int. cl. C 01 F 5/02
Cl.: 12 m, 5/02

Autori:
Ing. Ștefan Kiss
Ing. Aurel Lazăr
Ing. Vasile Paczai

Titular:
Combinatul de produse sodice-Ocna Mureș.

LIVIU ONICIU
JULIA CSONKA-HORVAI
LIVIU D. BOBOȘ
CSABA BOLLA

Acumulatorul sodiu—sulf

D.C. 621.355

A bibliographic synthesis of the sodium-sulphur accumulator the first in a series of reports in this field — is presented. The studies on some sources of high density of energy and power led to the working out of new types of regenerable current systems among which the alkaline metal-sulphur accumulators presented very promising characteristics. The paper discusses the problems connected with sodium anode, sulphur cathode, the obtention and structure of the solid beta-alumina electrolyte and the assembling of the accumulator.

Metodele clasice de acumulare a energiei electrice nu pot rezolva eficient cerințele tehnicii moderne, cum ar fi, de exemplu, tracțiunea electrică. Cercetările asupra unor surse de mare densitate de energie și de putere s-au soldat cu elaborarea unor noi tipuri de sisteme regenerabile de curent, dintre care caracteristici foarte promițătoare prezintă acumulatoarele metal alcalin—sulf. Densitatea masică de energie (W_g) și de putere (P_g) a diferitelor sisteme de generare a curentului electric este prezentată în tabelul 1. Interesul pentru acumulatoarele metal alcalin-sulf în țările dezvoltate industrial se poate ilustra prin sumele investite în finanțarea cercetării lor; astfel, în S.U.A., în anul 1972, s-au alocat 1,5 mil. dolari, iar în Japonia s-a elaborat un program de 20 mil. dolari [1].

Acumulatorul sodiu-sulf a fost realizat prima dată la firma Ford Motor Co. în anul 1966 [2, 3], dar astăzi el se cercetează intens și în Japonia, Anglia, Franța și R.F.G. Tipul cel mai răspîndit este cel conceput la Ford, și prezentat în figura 1 [3]. Acumulatorul funcționează cu anod de sodiu și catod de sulf—polisulfură de sodiu. Menținerea în stare lichidă a reactanților necesită o temperatură de lucru cuprinsă între 300 și 350°C. Cele două compartimente sînt separate printr-un electrolit solid, de β-alumină, care prin transportul ionilor de Na închide circuitul intern.

Anodul

Reacția anodică de generare a curentului constă în oxidarea sodiului:

$$Na \rightarrow Na^+ + e$$

Densitatea de curent a schimbului electronic al procesului anodic fiind foarte mare, nu limitează curentul acumulatorului. Compartimentul anodic este legat de un rezervor care se găsește în partea superioară a acumulatorului. Pentru o bună funcționare este necesară folosirea sodiului pur, lipsit de oxid și hidroxid ceea ce se poate realiza prin umplerea rezervorului cu sodiu purificat sub atmosferă de Ar, sau prin montarea acumulatorului în stare descărcată și generarea sodiului în cursul încărcării [4].

Materialul din care este confecționat rezervorul trebuie să fie rezistent față de sodiul topit. Cea mai avantajoasă ar fi folosirea aluminiului, deoarece este ușor și nu afectează sensibil densitatea de energie masică, dar în timpul funcționării ciclice (încărcare-descărcare) din cauza polarizării alternative, el se corodează prin cojire [5]. Aluminiul este utilizabil numai dacă se izolează de colectorul de curent [6]. Cea mai bună rezistență la acțiunea corosivă a sodiului lichid o manifestă oțelul inoxidabil, din care se și confecționează rezervoarele acumulatoarelor. Colectorul de curent se confecționează dintr-un fir de Mo, datorită rezistenței la coroziune a acestui metal.

Atașarea electrolitului solid de rezervorul de sodiu prezintă probleme, din cauza găsirii unui material rezistent la coroziune, care să se lipească și de metal

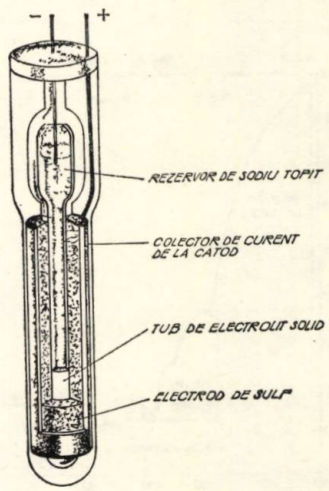


Fig. 1. Acumulatorul sodiu-sulf conceput la firma Ford [3].

Tabelul 1

VALOAREA PRACTICĂ A DENSITĂȚII MASEI DE ENERGIE (Wg) ȘI DE PUTERE (Pg) A DIFERITELOR SISTEME DE GENERARE A CURENTULUI ELECTRIC

Sistemul	Wg, Wh/kg	Pg, W/kg	Tensiunea la borne, V	Durata
Pb/PbO_2	30	100	2,0	500—1500 cicluri
Ni/Fe	45—45	110	1,6	3000 cicluri
Ni/Cd	25—35	40—400	1,35	1000—2000 cicluri
Na/S	175—220	175—220	2,08	200—2000 cicluri
Li/S	220	220	2,4	2000 cicluri
Zn/O_2	90—110	20—45	1,65	60 cicluri
H_2/O_2	—	33	1,23	1000 ore

și de electrolitul ceramic. La firma Ford, această problemă s-a rezolvat cu sticlă Kovar [7]. La Electricity Council, Anglia, atașarea s-a realizat cu un inel Viton [8], dar acest material poate fi folosit pînă la 200°C, deci este necesară realizarea unei scăderi de temperatură la locul sudurii, care se realizează prin introducerea unui dop de α-alumină ca izolator de căldură în tubul de electrolit solid. Folosirea dopului prezintă dezavantajul că scade suprafața de lucru a electrolitului, dar are avantajul că nu permite trecerea oxidului de Na din rezervor în tubul de electrolit.

Catodul

În spațiul catodic, alături de sulf sînt prezente polisulfuri de Na. Dacă se studiază diagrama de fază a sistemului Na_2S_x—S, prezentată în figura 2, se observă că la temperaturi de 300—350°C în stare topită se află sulfurile în care $x \geqslant 3$. Descărcarea se poate conduce, deci, pînă la această compoziție, ceea ce permite scrierea reacției catodice astfel:

$$3S + 2\,Na^+ \rightarrow Na_2S_3 - 2\,e$$

Densitatea de curent a schimbului electronic și în acest caz este foarte mare și nu limitează intensitatea curentului care se poate obține de la acumulator.

Prezența mai multor specii de polisulfuri, nemiscibilitatea dintre sulful topit și polisulfuri, lipsa de conductibilitate a sulfului pot limita transferul de masă, și deci curentul debitat de acumulator. Studiile experimentale au dovedit că aceste limitări pot fi semnificative și că ele depind de construcția spațiului catodic [3].

Cercetările efectuate [6] au arătat că supratensiunea nu este pur ohmică și depinde de gradul de încărcare; din curbele prezentate în figura 3 reiese că în domeniul de încărcare 20—50% există o supratensiune ohmică independentă de compoziție; la grade de încărcare de pînă la 80% supratensiunea crește și se datorează creșterii rezistenței efective asociate cu apariția fazei de sulf. La încărcări de peste 80% apare o supratensiune foarte mare, probabil tot din cauza sulfului. La descărcări avansate, supratensiunea mare ce se observă se datorește apariției fazei solide de Na_2S_2 pe suprafața electrolitului solid.

Pentru a înlătura creșterea rezistenței interne cauzate de sulf, care este izolator, în spațiul catodic se introduce un bun conductor electric, de exemplu grafit. Primele încercări s-au făcut cu praf de grafit [9], dar s-a constatat că el reduce fluiditatea lichidului din spațiul catodic [10], și manifestă o rezistență considerabilă din cauza dispersiei. Folosirea pîslei de grafit permite obținerea unor performanțe superioare; astfel, un electrod format din 20% praf de grafit și 80% sulf are o rezistență de 4,6 Ω cm, pe cînd electrodul format din 5% pîslă de grafit și 95% sulf are o rezistență de numai 0,5 Ωcm [10].

Colectorul de curent la catod poate fi chiar tubul metalic format din oțel inoxidabil, care conține materialul catod activ.

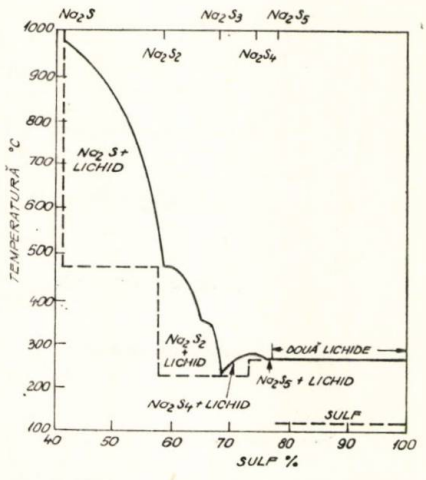


Fig. 2. Diagrama de fază a sistemului Na_2S_x — S.

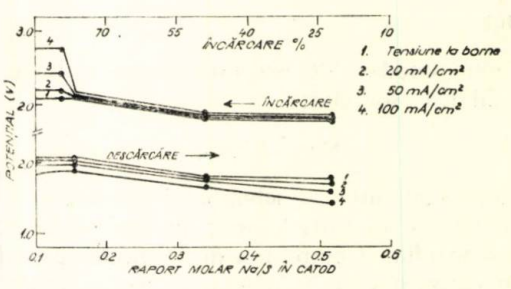


Fig. 3. Curbele de descărcare — încărcare a acumulatorului sodiu-sulf [6].

Electrolitul solid

În acumulatoarele sodiu-sulf închiderea circuitului intern se realizează cu ionii de Na, care trebuie să ajungă în spaţiul catodic; în acelaşi timp este necesară separarea celor două compartimente, pentru înlăturarea autodescărcării. Acestea se pot realiza în modul cel mai convenabil prin folosirea unui electrolit solid, cum ar fi sticla sau β-alumina; rezistenţa electrică specifică scăzută (5—30 Ω cm) a β-aluminei favorizează utilizarea acestuia. Multă vreme β-alumina a fost considerată o modificaţie cristalină a trioxidului de Al [11], dar în anul 1936 s-a stabilit [12] că ea este de fapt un polialuminat de Na, avînd formula teoretică $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$. Conductibilitatea ionică ridicată se datoreşte structurii cristaline speciale.

Structura cristalină

Structura β-aluminei a fost studiată în anul 1931 de Bragg şi colab. [13], iar aranjarea atomilor într-o reţea hexagonală a fost descrisă de Bevers şi Ross [14]. Celula elementară are simetria $P6_3/mmc$ şi parametrii $a_0 = 5{,}59$Å; $c_0 = 22{,}53$Å. O celulă conţine două blocuri spinelice despărţite unul de celălalt prin planuri de oglindire. În blocurile spinelice ionii de oxigen sînt aranjaţi cu împachetare cubică compactă, în patru straturi perpendiculare pe axa *c*. Ionii de Al ocupă toate locurile interstiţiale octaedrice şi tetraedrice, care în spinelul $MgAl_2O_4$ sînt ocupate de ionii de Mg şi Al. În planurile de oglindire se află cîte un ion de Na şi de O. Oxigenul ocupă vîrful comun a două tetraedre de oxigen din cele două blocuri spinelice vecine. Cele două blocuri sînt menţinute la o distanţă remarcabilă de 4,76Å prin „punţi" compuse din oxigenul planului de oglindire şi ionii de Al, care sînt în centrul tetraedrelor. Ionii de Na se găsesc în poziţia numită Bevers-Ross (*BR*), lîngă care s-a stabilit un alt loc posibil pentru ionii de Na, denumit anti-Bevers-Ross (*aBR*).

În 1968, Yamaguchi şi Suzuki [15] au redeterminat structura şi au găsit-o identică cu cea dată de Bevers şi Ross. În figura 4 este prezentată imaginea sterică a celulei elementare.

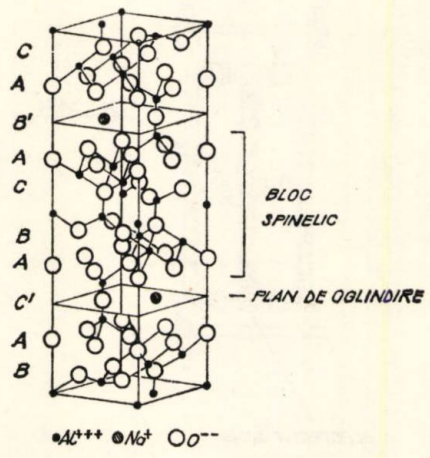


Fig. 4. Imaginea sterică a celulei elementare a β-aluminei.

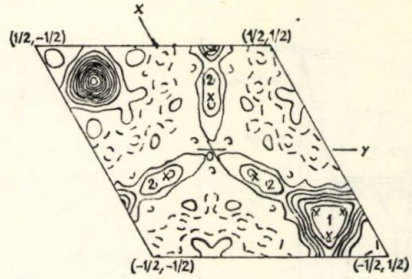


Fig. 5. Diagrama Fourier a planului de oglindire în β-alumina [16].

O analiză mai detaliată a β-aluminei a fost făcută de Peters şi colab. [16]. În monocristalul studiat de ei prin analiza de activare cu neutroni au găsit $4{,}93 \pm 0{,}02\%$ sodiu, care corespunde unei formule $Na_2O \cdot 8{,}55Al_2O_3$ sau $(Na_2O)_{1,29} \cdot 11Al_2O_3$. Se observă că substanţa conţine un exces de 29% sodiu faţă de formula teoretică. Analiza Fourier a planului de oglindire a arătat că poziţiile *BR* sînt ocupate în proporţie de 75%, iar poziţiile *aBR* nu sînt ocupate. Restul ionilor de sodiu se află în poziţiile denumite *mO*, şi se situează la distanţa egală între ionii de oxigen ai planului de oglindire. Diagrama Fourier a densităţii electronice este arătată în figura 5. Excesul de sodiu se poate compensa prin exces de ioni de oxigen în planurile de oglindire sau prin vacanţe de ioni de aluminiu. Peters şi colab. [16] susţin că defectele compensatoare excesului de sodiu sînt vacanţele locurilor octaedrice de aluminiu aşezate după primul plan de oxigen, în imediata vecinătate a planurilor de oglindire. Această aşezare a golurilor cu sarcină negativă excită ionii de Na, care, astfel, migrează mai uşor în reţea, conducînd electricitatea pe cale ionică.

Studiile structurale au descoperit existenţa unei alte combinaţii de Na_2O—Al_2O_3, care are formula idealizată $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$ [17] şi este denumită β''-alumină [15]. β''-alumina prezintă interes practic în acumulatoarele sodiu-sulf, deoarece are o conductibilitate ionică superioară β-aluminei. Compusul este metastabil, se stabilizează cu adaos de MgO, iar structura sa a fost determinată pentru compusul $Na_2O \cdot MgO \cdot 5Al_2O_3$. Celula elementară are simetria romboedrică (*R*3m) şi parametrii $a_0 = 5{,}59$Å; $c_0 = 33{,}95$Å. Conţine trei blocuri spinelice răsucite între ele şi despărţite prin planuri în care sînt aşezaţi ionii de Na pe poziţiile *BR* şi *aBR* — echivalente în această structură — în proporţie de 97% [18]. În β-alumină distanţa minimă dintre ionii de oxigen printre care se deplasează ionii de Na este de 4,76Å, iar în β''-alumină, din cauza schimbării simetriei, ea valorează 5,59Å; acest fapt explică conductibilitatea mai bună a β''-aluminei.

Metode de obţinere

Electrolitul solid de β-alumină utilizat în acumulatoarele sodiu-sulf se obţine în trei trepte: preparare prin reacţie chimică la temperaturi înalte în fază solidă, formare geometrică şi sinterizare. Condiţiile obţinerii fazelor de β''-alumină şi β-alumină se pot

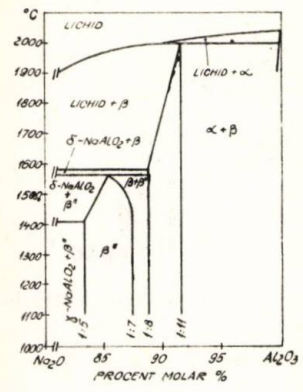


Fig. 6. Diagrama de fază a sistemului Na_2O — Al_2O_3 [19].

vedea în diagrama de fază a sistemului Na_2O—Al_2O_3 din figura 6 [19]; faza de β''-alumină există în domeniul de compoziție $1Na_2O : 5—7Al_2O_3$ și se formează între 1 400 și 1 550°C, iar faza de β-alumină există în domeniul de compoziție $1Na_2O : 8—11Al_2O_3$ și se formează între 1 600 și 1 900°C.

Obținerea unei compoziții dorite se poate realiza pe două căi: prin evaporarea oxidului de Na din $NaAlO_2$ sau prin menținerea unei atmosfere de Na_2O deasupra amestecului. În acest al doilea caz este folosit cel mai comod Na_2CO_3 ca sursă de oxid de Na.

Metodele de lucru sînt foarte diferite. Rezistivitatea electrolitului compus din Al_2O_3 și Na_2O este apropiată de 20 Ωcm, dar ea poate fi micșorată la numai 3—5 Ω cm, prin adaos de dopanți oxidici în cantitate de $\leqslant 1\%$. Se folosesc ca dopanți: CaO, ZrO_2 [20], MgF_2 [21], Y_2O_3 [22], Ta_2O_5 [23], MnO_2, ZnO [24], TiO_2 [25], CuO, NiO [26], MgO [27].

La firma Ford Motor Co., unde s-a realizat primul acumulator sodiu-sulf, metoda de obținere a electrolitului a fost următoarea [9, 28]: amestecul de Al_2O_3, Na_2CO_3 și $LiNO_3$ a fost calcinat timp de 1 oră la 1 250°C; praful obținut s-a amestecat cu un liant și a fost presat izostatic în matriță de cauciuc la o presiune de 6 400 atm. Tubul format s-a încălzit la 550°C pentru distrugerea liantului, după care s-a sinterizat timp de 2 ore la 1 640°C. Compoziția materialului astfel obținut a fost: Li_2O—0,99%, Na_2O—9,99% și restul Al_2O_3. Rezistența electrolitului solid față de atacul sodiului topit se poate îmbunătății introducînd în amestec B_2O_3 [29].

Firma General Electric Co. folosește ca materie primă produși comerciali, de exemplu Linde A [30, 31] și Monofrax H [32]. β-alumina se poate obține și prin difuziunea oxidului de Na în corpul format și sinterizat de α-alumină [33].

Metoda de obținere a β''-aluminei a fost patentată de către cercetătorii de la British Railways [34]. Calitățile produsului se pot îmbunătăți prin folosirea metodei de presare la cald (157 atm și 1 350—1 450°C) [20].

Asamblarea acumulatorului sodiu-sulf

Pe baza reacțiilor generatoare de curent se poate determina densitatea masică de energie. În cazul acumulatorului sodiu-sulf această caracteristică nu se poate defini univoc, deoarece reacția catodică decurge în trepte, fiind foarte mult influențată de condițiile de lucru. Admițînd un ciclu conform reacției:

$$2Na + 3S \rightleftharpoons Na_2S_3$$

densitatea masică de energie teoretică va fi de 785 Wh/kg. Valorile practice sînt mai scăzute din cauza componenților neactivi ai acumulatorului, cum ar fi electrolitul solid, colectorii de curent, carcasa. Cele mai bune valori practice au fost obținute la firma Ford, unde s-a atins o valoare de 270 Wh/kg [3].

Performanțele acumulatorului sodiu-sulf depind în foarte mare măsură de temperatura de lucru și de construcția celulei.

Influența temperaturii de lucru se manifestă, în primul rînd, în schimbarea rezistenței electrice a electrolitului solid, ceea ce sugerează necesitatea folosirii unor temperaturi mai ridicate. Ridicarea temperaturii însă peste o anumită limită prezintă inconvenientul coroziunii mărite a materialelor de construcție și al evaporării avansate a sulfului; de aceea, este necesar controlul temperaturii, care se realizează prin introducerea unui termocuplu în spațiul anodic. Ridicarea bruscă a temperaturii poate fi provocată de exemplu, de reacția chimică, nedorită, dintre sodiu și sulf, survenită în urma fisurării electrolitului solid; întrucît reacția este foarte vehementă ea se poate solda cu explozia acumulatorului, lucru ce poate fi evitat prin utilizarea termocuplului care comandă un ventil de siguranță, situat între spațiul anodic și rezervorul de sodiu, și care se închide la o anumită temperatură.

În literatură sînt descrise două tipuri de acumulator pe bază de β-alumină, unul în formă de tub închis la un capăt (fig. 1) și altul în formă de disc (fig. 7). Modelul în formă de disc a fost conceput de S u d - w o r t h și colab. [5], care susțin că folosirea lui este avantajoasă atunci cînd se cere o capacitate mică și o viteză de descărcare mare; în restul cazurilor este preferabilă utilizarea tipului tubular. Avantajele acestui model constau în suprafața mare disponibilă a electrolitului solid, care determină o intensitate de curent mare, și o bună rezistență la șocuri termice.

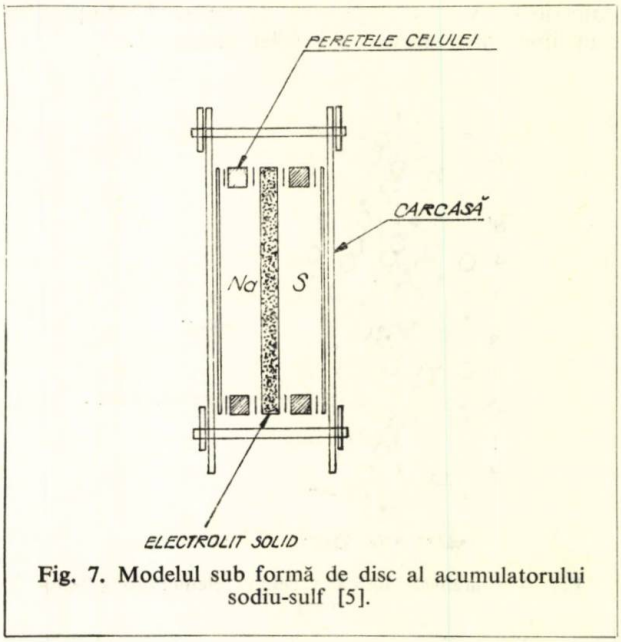


Fig. 7. Modelul sub formă de disc al acumulatorului sodiu-sulf [5].

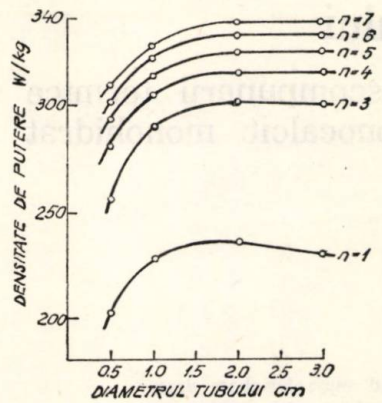


Fig. 8. Dependența densității de putere în funcție de diametrul și numărul tuburilor (n) [5].

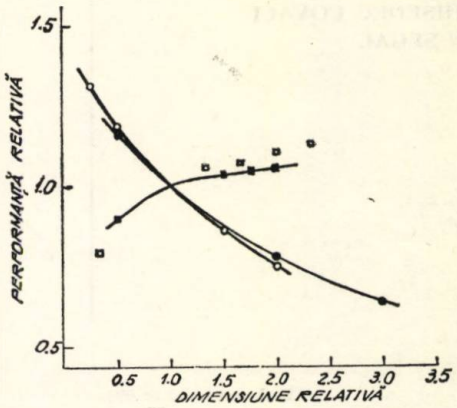


Fig. 9. Dependența performanțelor în funcție de dimensiunile relative [5].:
—○— grosimea electrolitului; —●— grosimea carcasei celulei; —□— numărul tuburilor în celulă; —■— lungimea tubului

Prin montarea mai multor tuburi la același rezervor de sodiu se poate obține o pilă în care densitatea volumetrică de energie este foarte ridicată [5]. Dependența densității de putere de diametrul și numărul tuburilor (n), pe baza măsurătorilor făcute de Sudworth și colab. [5], este prezentată în figura 8. Caracteristicile celulei studiate sînt: grosimea electrolitului: 1 mm; lungimea tubului de electrolit: 20 cm; timpul de descărcare: 1 oră; rezistența internă: 1,0 Ωcm^2. Dependența performanțelor de dimensiunile relative (grosimea electrolitului, grosimea pereților celulei, numărul tuburilor în celulă, lungimea tuburilor) este arătată în figura 9; comparația s-a făcut cu o celulă avînd următoarele caracteristici: grosimea electrolitului: 2 mm, diametrul exterior al tubului de electrolit: 1 cm, lungimea tubului de electrolit: 20 cm, numărul tuburilor în celulă: 3, timpul descărcării: 1 oră, rezistență internă: 1,5Ωcm^2, eficiența descărcării: 0,75, grosimea pereților celulei: 0,4 mm, puterea specifică: 229 W/kg.

În celulele construite de compania Dow Chemical (S.U.A.) electrolitul solid este o sticlă specială, cu un conținut mare de oxid de sodiu, filată sub formă de tuburi fine avînd diametrul de 50 μ și grosimea pereților de 8 μ. Fiecare fibră de sticlă este umplută cu un filament fin de sodiu, iar celula constă dintr-un mare număr de fibre imersate într-un rezervor de sulf topit. Deși sticla este mai puțin conducătoare decît β-alumina, suprafața pe care o oferă tuburile de sticlă pentru transportul ionului de Na este mult mai mare. Grosimea mică a tuburilor de sticlă mai prezintă și avantajul că se evită reacția explozivă dintre Na și S; dacă o fibră se rupe, ea este în mod automat lipită prin formarea de sulfură de sodiu solidă.

În utilizări practice, celulele — pilele — se montează în baterii, care furnizează chiar pînă la 20 kWh energie electrică [1]. Puterea pilelor individuale se situează între 30 și 50 W, iar viața lor maximă se exprimă prin 800 de cicluri încărcare-descărcare (o oră încărcare, o oră descărcare, cu densități de curent de 0,25—0,5 A/cm^2). Dar limitările impuse de proprietățile fizice și electrice ale electrolitului ceramic, care se degradează cu timpul din cauza unei treptate acumulări ireversibile de Na în tubul de electrolit, micșorează viața medie a pilelor la numai vreo sută de cicluri. Bateriile construite pentru scopuri demonstrative la Ford, Yuasa (Japonia) și British Railways aveau puteri de pînă la 2 kW, dar o viață de cîteva zeci de cicluri [35].

Bibliografie

1. Beniere, F., la Recherche **1975**, nr. 52, p. 38.
2. * * * Ford Motor Co. Ltd., Brevet englez 1137079, 1968; Chem. Abstr. **70**, p. 63537.
3. Gratch, S., Petrocelli, J. V., Tischer, R. P., Minck, R. W. și Whalen, T. J., Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Conf. Proc. **7**, 1972, p. 38
4. Sudworth, J. L., Sulphur Inst. J. **8**, nr. 4, 1972, p. 12.
5. Sudworth, J. L., Hames, M. D., Storey, M. A., Azim, M. F. și Tilley, A. R., Power Sources **4**, nr. 1, 1972.
6. Sudworth, J. L. și Hames, M. D., Power Sources **3**, nr. 13, 1970.
7. Weber, N. și Kummer, J. T., Interesoc. Energy Convers. Eng. Conf. **2**, 1967, p. 913; Chem. Abstr. **68**, p. 97631.
8. Miles, L. J. și Wynn-Jones, I., Power Sources **3**, nr. **14**, 1970.
9. Kummer, J. T. și Weber, N. Brevet S.U.A. 3413150, 1968; Chem. Abstr. **70**, p. 63534.
10. Fally, J., Sasue, C., Lazanec, Y. și Morgotni, P. J., Electrochem. Soc., **120**, 1972, p. 1292.
11. Rankin, G. A. și Merwin, H. E., J. Am. Chem. Soc. **38**, 1916, p. 568
12. Ridgway, R. R., Klein, A. A. și O'Leary, W., J. Trans. Electrochem. Soc., **70**, 1936, p. 71.
13. Bragg, W. L., Gottfried, C. și West, J., Z. Kristallogr. **77**, 1931, p. 255.
14. Beevers, C. A. și Ross, M. A., Z. Kristallogr. **97**, 1937, p. 59.
15. Yamaguchi, G. și Suzuki, K., Bull. Soc. Chem. Japan **41**, 1968, p. 93.
16. Peters, C. R., Bettman, M., Moore, J. W. și Glick, M. D., Acta Cryst. **B27**, 1971, p. 1826.
17. Thery, J. și Briancon, D., Compt. Rend. **254**, 1962, p. 2787.
18. Bettman, M. și Peters, C. R., J. Phys. Chem. **73**, 1969, p. 1774
19. deVries, R. C. și Roth, W. L., J. Amer. Ceram. Soc. **52**, 1969, p. 364.
20. Duncan, J. H., Brevet englez 1287571, 1972; Chem. Abstr. **77**, p. 130119.
21. Bukun, N. G., Ukshe, E. A., Lidorenko, N. S. și Lanin, A. A., Brevet U.R.S.S. 366517 1973, Chem. Abstr. **78**, p. 167856.
22. Imai, S., Watanabe, R. și Ogawa, Y., Brevet japonez 73 31731, 1973; Chem. Abstr. **80**, p. 86835.
23. Chiku, T., Ninomiya, K., Yoshida, T., Kogiso, T., Mayoshi, H. și Matsiu, N., Brevet Japonez 73 80475, 1973; Chem. Abstr. **80**, p. 90389.
24. Ogino, I., Kodama, T. și Miyake, Y., Brevet Japonez 73 93606; Chem. Abstr. **80**, p. 115472.
25. Nishimura, K., Hasegawa, M. și Takagi, M., Brevet japonez 73 43646, 1973; Chem. Abstr. **81**, p. 52246.
26. Imai, A., Harata, M., Ogawa, Y. și Hasegawa, S., Brevet S.U.A. 3671324, 1972.
27. * * * Ford Motor Co. Ltd., Brevet englez 1137080, 1968; Chem. Abstr. **70**, p. 63531.
28. Tennenhouse, G. I. Brevet francez 1560313, 1969; Chem. Abstr. **71**, p. 130077.
29. * * * Ford Motor Co. Ltd., Brevet englez 1142799, 1969.
30. Charles, R. J., Mitoff, S. P. și Morris, W. G., Brevet S.U.A. 3607435, 1971.
31. Charles, R. J., Dondalski, W. J. și Mitoff, S. P., Brevet S.U.A. 3607436, 1971.
32. Charles, R. J., Mitoff, S. P. și Morris, W. G., Brevet S.U.A. 3625773, 1971, Chem. Abstr. **76**, p. 53795.
33. Chiku, T., Hayashi, H. și Ninomiya, K., Brevet englez 1320851, 1973.
34. Duncan, J. H. și Hick, B. K., Brevet R.F.G. 2204790, 1972; Chem. Abstr. **77**, p. 130110.
35. George, J. H. B., Nat. Tech. Inform, Serv. Rep. Brevet englez 216.622, 1972.

▲ ▲ ▲

ION TINCU
MELCHISEDEC COVACI
EUGEN SEGAL

Stabilitatea termică a superfosfatului

II. Cinetica descompunerii termice a fosfatului monocalcic monohidrat

D.C. 661.632.2 :66.092

Within the industrial technological process of granulated superphosphate drying, besides the unwanted phenomena of the elimination of humidity and hydration water from the monohydrated monocalcic phosphate there also take place some unwanted processes of thermic decomposition of $Ca(H_2PO_4)_2$ (the main assimilable form of phosphorus of the superphosphate) with obtention of inassimilable forms of the pyrophosphate and metaphosphate type. The aim of the paper is to establish the thermic decomposition mechanism of the monohydrated monocalcic phosphate, the temperature field characteristic to each decomposition gradient as well as the kinetic parameters for the intermediate gradients of decomposition. The influence of the phosphoric acid on the decomposition mechanism has also been established. For determining kinetic materials there have been used thermogravimetric and thermodifferential methods.

Între îngrăşămintele minerale simple, superfosfatul simplu şi superfosfatul concentrat ocupă un loc important, datorită posibilităţilor de utilizare a acestora, fie ca atare, fie în amestec cu alte îngrăşăminte simple sau cu microelemente. Componentul de bază al superfosfatului simplu şi concentrat este fosfatul monocalcic monohidrat: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. În procesele de uscare a superfosfatului [1], pe lîngă fenomenele dorite de eliminare a umidităţii şi a apei de hidratare a fosfatului monocalcic monohidrat, au loc şi procese nedorite, de descompunere termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ — principala formă asimilabilă de fosfor a superfosfatului, cu obţinerea de forme neasimilabile de tipul pirofosfaţilor şi metafosfaţilor. De aceea, studiul cinetic al descompunerii termice a $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, prezintă o importanţă practică deosebită pentru reducerea pierderilor de substanţă activă şi stabilirea parametrilor optimi de uscare.

La încălzirea $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, prima etapă a descompunerii termice este pierderea apei de hidratare, conform reacţiei:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(H_2PO_4)_{2(s)} + H_2O_{(g)} \quad (1)$$

Datele din literatură asupra intervalului de temperatură în care are loc această reacţie sînt divergente [1]. Se indică temperaturi cuprinse între 39 şi 180°C [2, 6]. Neconcordanţa acestor indicaţii poate fi pusă pe seama condiţiilor diferite de experimentare. În a doua etapă are loc descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ [1]. În literatura de specialitate, pentru acest proces se indică în principal două mecanisme diferite:

— mecanismul I [7—11], în intervalul de temperatură, 150—200°C:

$$Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightarrow CaH_2P_2O_7(s) + H_2O(g) \quad (2)$$

$$Ca\,H_2P_2O_7(s) \rightarrow Ca(PO_3)_2(s) + H_2O(g) \quad (3)$$

— mecanismul II [2—12]:

$$2\,Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightarrow Ca_2P_2O_7(s) + 2\,HPO_3(s) + 3\,H_2O(g) \quad (4)$$

$$Ca_2P_2O_7(s) + 2\,HPO_3(s) \rightarrow 2\,Ca(PO_3)_2(s) + H_2O(g) \quad (5)$$

Pentru reacţia (4), se indică intervalul de temperatură 150—200°C [2], iar reacţia (5), după P o z i n [13], are loc în intervalul de temperatură de 275—300°C.

1. Partea experimentală

Studiul cinetic al descompunerii termice a $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ s-a efectuat utilizînd metodele de analiză termică diferenţială şi termogravimetrică. Fosfatul monocalcic monohidrat utilizat a fost de tipul laboratory-reagent — D.I. acid, avînd dimensiunile particulelor cuprinse între 0,1 şi 0,09 mm. Masa substanţei luate în lucru a fost de 130 mg. Curbele termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (TGD), termice diferenţiale (ATD) şi de temperatură (T) au fost înregistrate simultan cu ajutorul unui derivatograf M.O.M. — Budapesta, tip Paulik — Paulik — Erdey, utilizînd o viteză de încălzire a probei de 5°C/min.

Parametrii cinetici ai reacţiilor de descompunere termică în fază solidă au fost determinaţi utilizînd următoarele metode;

— *Metoda Borchardt — Daniels* (valorificarea datelor ATD) [14, 15]. S-a utilizat forma simplificată a ecuaţiei lui Borchardt-Daniels, pentru cazul $n = 1$ (n fiind ordinul de reacţie):

$$k = \Delta T/A - a$$

în care, ΔT este diferenţa dintre temperatura eşantionului şi temperatura materialului de referinţă; A — suprafaţa vîrfului curbei ATD; a — aria mărginită de curba ATD, linia de bază şi paralela la

Nota I a apărut în Revista de chimie, 27, nr. 7, 1976.

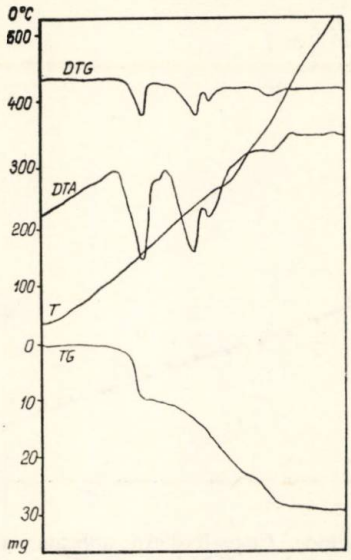


Fig. 1. Derivatograma $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ pur.

ordonată, corespunzătoare timpului t; k — constanta de viteză dată de ecuaţia lui Arhenius;

$$k = Z \exp (-E/RT),$$

unde:

Z este factorul preexponenţial;
E — energia de activare;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Reprezentarea grafică $\log \Delta T/A$ — a funcţie de $1/T$ (pentru valoarea corectă a lui n) duce la o dreaptă din a cărei pantă şi ordonată la origine se determină energia de activare, şi respectiv, factorul preexponenţial.

— *Metoda Coats-Redfern (valorificarea datelor TG)* [16]

S-a utilizat următoarea ecuaţie, pentru cazul $n = 1$ (n fiind ordinul de reacţie):

$\log[-\ln(1-\alpha) / T^2] = \log[ZR / \beta E\ (1-2RT/E)] - E/2{,}303\ RT$

în care: α este gradul de transformare iar β viteza de încălzire (dT/dt). Reprezentarea grafică $\log[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ funcţie de $1/T$ duce la o dreaptă din a cărei pantă şi ordonată la origine se determină energia de activare şi, respectiv, factorul preexponenţial.

2. Rezultate şi discuţii

Analizînd curba ATD din figura 1 se observă un prim efect endotermic pronunţat în intervalul de temperatură 120—178°C, cu vîrful la temperatura de 150°C. Acest efect marchează pierderea apei de cristalizare a $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, conform reacţiei (1).

Pentru reacţia (1), de tipul $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$, s-au calculat parametrii cinetici (fig. 2 şi 3) menţionaţi în tabelul 1.

Valorile parametrilor cinetici determinate prin cele două metode concordă satisfăcător. De asemenea, valoarea energiei de activare concordă cu cea determinată de P a v l i u c e n k o [4] în condiţii izoterme în prezenţa vaporilor de apă (PH_2O = 7,8 mm Hg), de 38,1 kcal/mol. Al doilea efect endotermic pronunţat al curbei ATD începe la temperatura de 200°C şi prezintă două vîrfuri distincte: unul la 230°C şi al doilea la 255°C. Al treilea efect endotermic mai puţin pronunţat al curbei ATD începe la temperatura de 350°C şi are vîrful la 385°C. Cele trei efecte endotermice corespund diferitelor etape de descompunere termică a $Ca(H_2PO_4)_2$. Analizînd curbe-

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI AI REACŢIEI DE DESHIDRATARE A $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (CONFORM REACŢIEI 1).

Parametrii cinetici	Metoda Borchardt-Daniels [14, 15]	Metoda Coats-Redfern [16]
E, kcal/mol	36	40
Z, s^{-1}	$2{,}24 \cdot 10^{16}$	$2{,}46 \cdot 10^{18}$

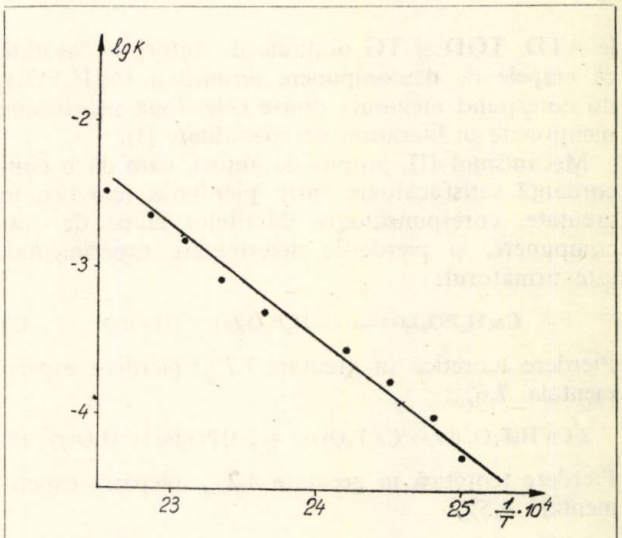


Fig. 2. Metoda Borchardt — Daniels aplicată la deshidratarea $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (conform reacţiei 1).

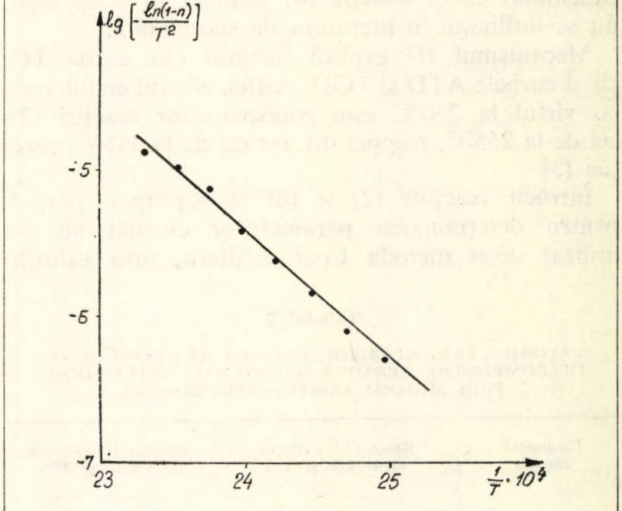


Fig. 3. Metoda Coats-Redfern aplicată la deshidratarea $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (conform reacţiei 1).

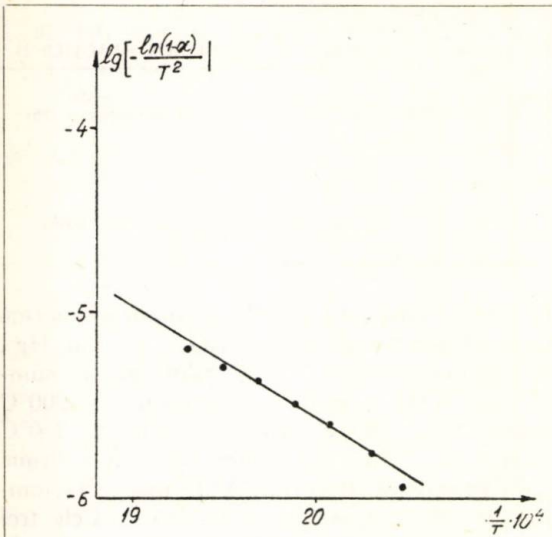


Fig. 4. Metoda Coats-Redfern aplicată la descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ (conform reacţiei 2).

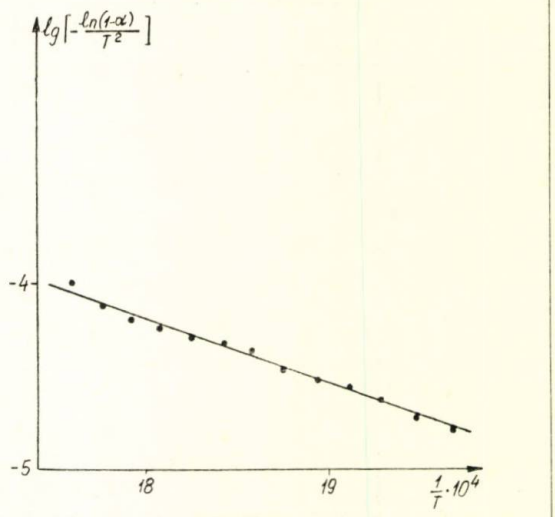


Fig. 5. Metoda Coats-Redfern aplicată la descompunerea termică a $CaH_2P_2O_7$ (conform reacţiei 6).

le ATD, TGD şi TG obţinute de autori se constată că etapele de descompunere termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ nu corespund niciunuia dintre cele două mecanisme menţionate în literatura de specialitate [1].

Mecanismul III, propus de autori, care dă o concordanţă satisfăcătoare între pierderile teoretice în greutate, corespunzătoare diferitelor etape de descompunere, şi pierderile determinate experimental, este următorul:

$$Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightarrow CaH_2P_2O_7(s) + H_2O(g) \qquad (2)$$

Pierdere teoretică în greutate 7,7%; pierdere experimentală 7,6%:

$$2\,Ca\,H_2P_2O_7\,(s) \rightarrow Ca_2P_2O_7\,(s) + 2\,HPO_3(s) + H_2O(g) \qquad (6)$$

Pierdere teoretică în greutate 4,2%; pierdere experimentală 4,5%:

$$Ca_2P_2O_7 + 2\,HPO_3\,(s) \rightarrow 2\,Ca(PO_3)_2(s) + H_2O(g) \qquad (5)$$

Pierdere teoretică în greutate: 7,1%; pierdere experimentală: 6,9%. Reacţia (6) stabilită în acest mod, nu se întîlneşte în literatura de specialitate.

Mecanismul III explică integral atît curba TG, cît şi curbele ATD şi TGD. Astfel, efectul endotermic cu vîrful la 230°C este corespunzător reacţiei (2), cel de la 255°C, reacţiei (6), iar cel de la 385°C, reacţiei (5).

Întrucît reacţiile (2) şi (6) se suprapun parţial, pentru determinarea parametrilor cinetici nu s-a utilizat decît metoda Coats-Redfern, prin valorificarea curbei TG pe porţiunile unde cele două reacţii sînt distincte (fig. 4 şi 5). Valorile parametrilor cinetici se dau în tabelul 2.

Comparînd mecanismul II indicat în literatura de specialitate [7—11] cu mecanismul III stabilit în condiţiile noastre, se constată că prin însumarea reacţiilor (2) şi (6) din mecanismul III rezultă reacţia (4) din mecanismul II, reacţia (6) reprezentînd o etapă intermediară între reacţiile (2) şi (5). Întrucît această reacţie poate fi considerată ca o reacţie de echilibru, rezultă că prezenţa acidului metafosforic în masa de reacţie poate determina deplasarea echilibrului spre dreapta, pînă la anularea acestei reacţii. Această ipoteză a fost confirmată prin adăugarea a circa 5% H_3PO_4 în proba de fosfat monocalcic (superfosfatul simplu şi concentrat conţine întotdeauna şi acid fosforic liber), proba rezultată fiind ulterior bine omogenizată şi supusă imediat încălzirii.

Se constată că vîrful curbei ATD corespunzător temperaturii de 230°C (fig. 6) dispare, ceea ce arată că reacţia (6) nu mai are loc în noile condiţii. Cauza o constituie prezenţa în mediul de reacţie a acidului metafosforic, format prin descompunerea termică a acidului ortofosforic adăugat, în domeniul de temperatură de 180—200°C [17]. Vîrful curbei ATD, corespunzător temperaturii de 255°C (fig. 6), se datoreşte reacţiei (4), confirmată de valoarea pierderilor în greutate de pe curba TG (pierdere experimentală 11,7%, faţă de cea teoretică de 11,5%). Valorile parametrilor cinetici ai reacţiei (4) (fig. 7 şi 8) sînt daţi în tabelul 3.

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI AI ETAPELOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A $Ca(H_2PO_4)_2$ DETERMINAŢI PRIN METODA COATS — REDFERN [16]

Parametrii cinetici	Reacţia (2) α cuprins între 0,20 şi 0,92	Reacţia (6) α cuprins între 0,20 şi 0,96
E, kcal/mol	28	16
Z, s^{-1}	$3{,}93 \cdot 10^{15}$	$4{,}64 \cdot 10^{4}$

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI AI REACŢIEI DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A $Ca(H_2PO_4)_2$ ÎN PREZENŢA ACIDULUI FOSFORIC (CONFORM REACŢIEI 4)

Parametrii cinetici	Metoda Coats-Redfern [16]	Metoda Borchardt-Daniels [14, 15]
E, kcal/mol	42,5	42
Z, s^{-1}	$9{,}2 \cdot 10^{14}$	$6{,}3 \cdot 10^{14}$

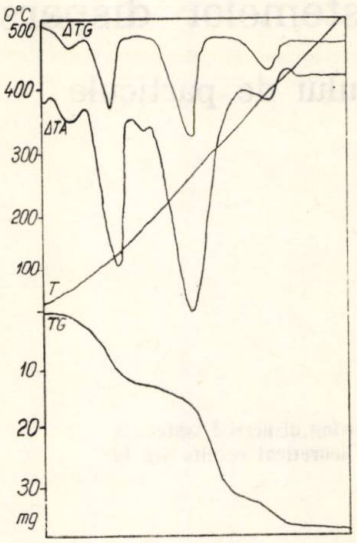


Fig. 6. Derivatograma $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ conţinînd 5% H_3PO_4.

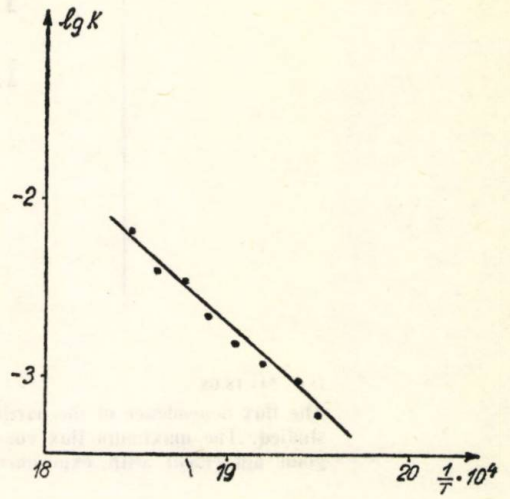


Fig. 8. Metoda Borchardt — Daniels aplicată la descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ în prezenţa acidului fosforic.

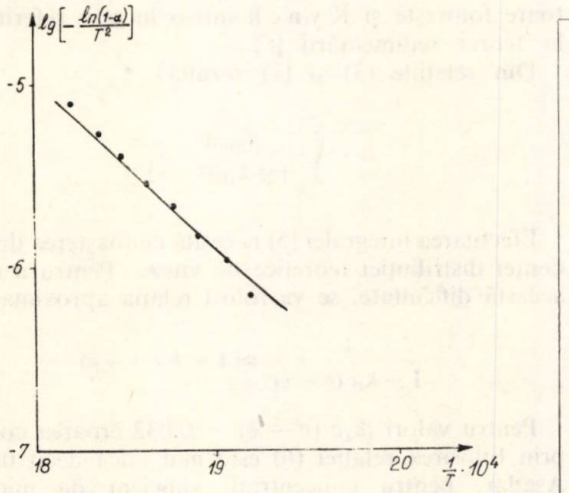


Fig. 7. Metoda Coats-Redfern aplicată la descompunerea termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ în prezenţa acidului fosforic.

3. Concluzii

S-a studiat cinetica deshidratării $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, principalul component al superfosfatului simplu şi concentrat în condiţii neizoterme. Valoarea energiei de activare concordă bine cu cea găsită în condiţii izoterme [4] în prezenţa vaporilor de apă. Prin valorificarea datelor furnizate de curbele ATD, TG şi TGD, s-a stabilit mecanismul real al descompunerii termice a $Ca(H_2PO_4)_2$.

În cadrul mecanismului stabilit, s-a evidenţiat reacţia de descompunere termică a $CaH_2P_2O_7$, cu formarea de $Ca_2P_2O_7$ şi HPO_3, reacţie neîntîlnită în literatura de specialitate.

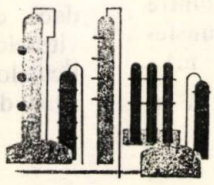
Valorile parametrilor cinetici determinaţi prin metodele ATD şi TG, pentru primele etape ale procesului de descompunere termică a $Ca(H_2PO_4)_2$ concordă satisfăcător.

Prezenţa acidului fosforic alături de $Ca(H_2PO_4)_2$, în timpul descompunerii termice a acestei substanţe, modifică mecanismul descompunerii prin suprimarea unei etape de descompunere (reacţia 6).

Împiedicarea desfăşurării reacţiei (6) datorită prezenţei acidului fosforic alături de $Ca(H_2PO_4)_2$ are un efect favorabil în condiţiile industriale ale uscării superfosfatului simplu şi concentrat, întrucît reacţia (4) care se petrece în aceste condiţii are o viteză maximă la o temperatură mai ridicată.

Bibliografie

1. Tincu, I., Covaci, M., Segal, E. Rev. Chim. 27, nr. 7, 1976.
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minerale, Masson et Cie Editeurs, Paris IV 1958, p. 457.
3. Sauchelli, V. Chemistry and technology of fertilizers. Reynold Publ. Corp. N. Y., 1960, p. 138.
4. Pavliucenko, M. M., Gheteroghenniie himiceschie reacţii, Minsk. 1970 p. 5.
5. Scegrov, L. N. Isledovanie v oblasti neorganiceskoi tehnologhii Ed. Nauka, Leningrad, 1972, p. 80.
6. Boulle, A. Compt. Rend., 226, p. 1617, 1948.
7. Vîzgo, V. S. şi Saibova, M. E. Dokladî Akad. Nauk Uzb. S.S.R., 3, 1959, p. 28
8. Rasonscaia, I. S., Klevke, E. A. şi Senkin, R. S. J. him. prom., 11, 1961, p. 67.
9. Ohaschi, S şi Wazer, J. R. W. J. Am. Chem. Soc., 81, 1959, p. 830.
10. Saibova, M. T., Parpiev, N. A., Badalova, E. K. şi Nabiev, M. N. Uzb. him. j. 4, 1966, p. 58.
11. Waggaman, W. N. „Phosforic acid, phosphates and phsosphates fertilizers", New York, 1963, p. 407.
12. Van Wazer, J. R. Phosphorus and its compounds, Intersci. publ. New York — London, 1958, p. 521.
13. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale, Ed. tehnică Bucureşti, 1959, p. 145
14. Borchardt, H. I., şi Daniels, F. J. Am. Chem. Soc., 79, 1975, p. 41.
15. Agorwalle, R. P. şi Naic, M. C. Analit. Chim. Acta, 24, 1961, p. 128.
16. Coats, A. W., şi Redfern, J. P. Nature, 201, 1964, p. 68.
17. Moldovan, I., Man, M. şi Zaharia, M. Rev. Chim., 2, 1964, p. 76.



OCTAVIAN IORDACHE

Dinamica sistemelor disperse

I. Calculul fluxului de particule

D.C. 541.18.05

The flux dependence of the particles concentration in a moving dispersed system is studied. The maximum flux concentration is computed. Theoretical results are in good agreement with experiments

În această lucrare se studiază dependența fluxului de particule de concentrația particulelor în sistemul dispers. Studiul este destinat îmbunătățirii proiectării și operării utilajelor care lucrează cu sisteme disperse.

Pentru calculul fluxului se folosește un model matematic al dinamicii sistemelor disperse [1], care prezintă analogii cu ecuația cinetică a lui B o l t z m a n n [2]. Rezultatele teoretice obținute sînt comparate cu datele experimentale [3—7].

Într-o lucrare anterioară [1] a fost propus un model matematic al sedimentării suspensiilor la concentrații mari, unde s-au luat în considerare interacțiunile dintre particule. Pentru calculul funcției de distribuție în cazul staționar și permanent s-a obținut relația:

$$u = \frac{u_0}{1 + k_1 c(v - \bar{v})} \tag{1}$$

Produsul $u\mathrm{d}v$. poate fi interpretat ca probabilitatea ca o particulă să aibă viteza cuprinsă între v și $v + \mathrm{d}v$.

Distribuția teoretică a vitezelor u_0 caracterizează mișcarea particulelor în fluid în cazul în care nu au loc interacțiuni între ele, adică atunci cînd concentrația c tinde către zero.

Viteza medie $\bar{v}$ se calculează cu relația:

$$\bar{v} = \frac{1}{c}\int_{-\infty}^{\infty} vu\mathrm{d}v \tag{2}$$

Pentru calculul fluxului de particule se utilizează definiția:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} uv\,\mathrm{d}v \tag{3}$$

Din (2) și (3) rezultă:

$$N = \bar{v} \cdot c \tag{4}$$

Acest mod de a defini fluxul ca produsul dintre concentrație și viteză este uzual în studiul transferului de masă. Dimensiunile fluxului sînt $\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{m}^2 \cdot s}$ (adică m^3 de particule care trec printr-un m^2 de suprafață în unitatea de timp). O definiție asemănătoare folosește și K y n c h într-o lucrare referitoare la teoria sedimentării [8].

Din relațiile (3) și (1) rezultă:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{vu_0\,\mathrm{d}v}{1 + k_1 c(v - \bar{v})} \tag{5}$$

Efectuarea integralei (5) necesită cunoașterea dependenței distribuției teoretice de viteze. Pentru a evita această dificultate, se va folosi relația aproximativă:

$$\frac{1}{1 + \mathrm{k}_1 c(v - \bar{v})} \approx 1 - k_1 c(v - \bar{v}) \tag{6}$$

Pentru valori $|\mathrm{k}_1 c\,(v - \bar{v})| < 0{,}032$ eroarea comisă prin folosirea relației (6) este mai mică decît 0,001. Așadar, pentru concentrații suficient de mici și viteze suficient de apropiate de viteza medie, din (5) și (6) rezultă succesiv:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} vu_0[1 - \mathrm{k}_1 c(v - \bar{v})]\,\mathrm{d}v = \int_{-\infty}^{\infty} vu_0\mathrm{d}v - \mathrm{k}_1 c\int_{-\infty}^{\infty} (v^2 - v\bar{v})\,u_0\,\mathrm{d}v \tag{7}$$

Dacă se utilizează relația (2) și definiția mediilor statistice [9], se obține:

$$N = c(\bar{v}_o - k_1 c\tau_o^2) \tag{8}$$

unde:

$$\sigma_o^2 = \bar{v}_o^2 - (\bar{v}_o)^2 \tag{9}$$

Viteza medie teoretică $\bar{v}_o$ este viteza pe care o au particulele care sedimentează individual fără interacțiuni reciproce. Ea poate fi calculată cu formula lui S t o k e s [10].

Din relația (8) rezultă că fluxul de particule scade dacă dispersia vitezelor teoretice crește. Dispersia vitezelor este datorată dimensiunilor diferite ale particulelor (în cazul sistemelor polidisperse) și ciocnirilor dintre particule.

Din relaţia (8) mai rezultă că există o concentraţie la care fluxul de particule devine nul, adică deplasarea globală a suspensiei încetează.

Această concentraţie de blocaj are valoarea:

$$c_b = \frac{\bar{v}_o}{k_1 \sigma_o^2} \tag{10}$$

La concentraţia de blocaj particulele continuă să se deplaseze, dar fluxul, deci viteza lor medie, se anulează.

Se observă că blocarea apare la concentraţii mici dacă dispersia vitezelor este mare. Starea de blocaj este o stare de echilibru dinamic asemănătoare celei întîlnite în straturile fluidizate, cînd particulele execută mişcări hazardate fără să părăsească stratul fluidizat, adică avînd o viteză medie nulă.

Analogia dintre stările de blocaj ale dinamicii dispersiilor şi stratul fluidizat oferă o metodă de calcul al concentraţiilor de blocaj.

Din relaţiile (4), (8) şi (10) rezultă:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_o} = 1 - \frac{c}{c_b} \tag{11}$$

iar din studiile de hidrodinamică a stratului fluidizat este cunoscută relaţia aproximativă a lui Z a k i [11]:

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}_o} = \varepsilon^{4,59} \tag{12}$$

În relaţia lui Z a k i fracţiunea de goluri ε corespunde unui strat fluidizat stabil, deci unei stări de blocaj şi se calculează cu relaţia:

$$\varepsilon = 1 - c_b \tag{13}$$

Dacă se ţine cont de (11), (12) şi (13) rezultă:

$$(1 - c_b)^{4,59} = 1 - \frac{c}{c_b} \tag{14}$$

Relaţia (14) leagă concentraţia de blocaj de concentraţia de particule din suspensie cărora le corespunde acea stare de blocaj. Se observă că pe măsură ce creşte concentraţia de particule din suspensie, creşte şi concentraţia de blocaj.

Din relaţiile (4) şi (11) rezultă formula de calcul al fluxului în funcţie de concentraţie:

$$N = \bar{v}_o \cdot c \left(1 - \frac{c}{c_b}\right) \tag{15}$$

Examinarea acestei formule duce la următoarele observaţii cu caracter general:

1. La concentraţii mici, fluxul de particule creşte proporţional cu concentraţia dispersiei.
2. Există o concentraţie c_m la care fluxul de particule are o valoare maximă N_m.
3. La concentraţii mai mari decît c_m fluxul scade pe măsură ce concentraţia creşte.
4. La o anumită concentraţie c_b fluxul devine nul.

Pentru calculul concentraţiei de flux maxim c_m se calculează extremul relaţiei (15) cu legătura (14).

Rezultă dintr-un calcul — prin încercări succesive — valoarea concentraţiei de flux maxim $c_m \approx \approx 0{,}17$.

Tabelul 1

DEPENDENŢA FLUXULUI N DE CONCENTRAŢIA c

Concentraţia c, $\frac{cm^3}{cm^3}$	Concentraţia de blocaj c_b $\frac{cm^3}{cm^3}$ (14)	Viteza de sedimentare $\bar{v}$, $\frac{cm}{s}$ [3]	Fluxul de particule, $\frac{cm^3}{cm^2 \cdot s} \cdot 10^2$	
			experimental, $N = \bar{v} \cdot c$	calculat, $N = \bar{v}_o c \left(1 - \frac{c}{c_b}\right)$
0	0	0,261	0	0
0,05	0,14	0,173	0,87	0,84
0,10	0,19	0,142	1,40	1,24
0,15	0,24	0,118	1,78	1,47
0,20	0,28	0,0803	1,61	1,5
0,25	0,32	0,0590	1,47	1,43
0,30	0,36	0,0446	1,35	1,3
0,35	0,40	0,0306	1,07	1,14

De aici, cu relaţiile (15) şi (14) se obţine fluxul maxim $N_m \approx 0{,}06\ \bar{v}_o$.

O posibilitate de comparare a fluxurilor de particule în diverse dispersii dă şi mărimea adimensională:

$$n = \frac{N}{\bar{v}_o \cdot c_b} = \frac{c}{c_b}\left(1 - \frac{c}{c_b}\right) \tag{16}$$

Fluxul adimensional depinde numai de concentraţie, nu şi de viteza medie teoretică. El poate servi pentru caracterizarea generală a dinamicii dispersiilor. Maximul lui n obţinut din relaţia (16) corespunde concentraţiei adimensionale $\frac{c}{c_b} = \frac{1}{2}$ şi are valoarea $n_m = \frac{1}{4}$.

Compararea datelor teoretice cu cele experimentale

Rezultatele obţinute de O l i v e r [3] pentru sedimentarea unor particule de metacrilat de metil cu diametre de 161 μm şi densitatea medie de 1 191 kg/m^3 în apă, la 20°C, sînt comparate cu cele teoretice (tabelul 1). S-a constatat că rezultatele experimentale sînt apropiate de cele teoretice. Valorile fluxului calculate sînt în general concordante cu cele măsurate experimental, iar maximul fluxului are loc la concentraţii apropiate de cea obţinută teoretic $c_m = 0{,}17$.

În tabelul 2 sînt comparate valorile fluxului adimensional n obţinute prin calcul cu relaţia (16) cu cele determinate experimental în lucrările [3, 5, 6, 7]. Valorile empirice ale fluxului se calculează cu relaţia:

$$n = \frac{c}{c_b}\frac{\bar{v}}{\bar{v}_o} \tag{17}$$

unde viteza medie $\bar{v}$ este mărimea determinată experimental.

Maximul fluxului adimensional se află la o valoare a concentraţiei adimensionale $\frac{c}{c_b} = 0{,}52$, ceea ce

Tabelul 2

DEPENDENȚA FLUXULUI ADIMENSIONAL n DE CONCENTRAȚIA ADIMENSIONALĂ c/c_b

Concentrația			Fluxul adimensional, $n = \frac{c}{c_b} \cdot \frac{\bar{v}}{\bar{v}_o}$				
c	c_b	c/c_b	[3]	[5]	[6]	[7]	calculat (16)
0	0	0		0	0	0	0
0,05	0,14	0,36	0,24	0,24	0,23	0,26	0,23
0,10	0,19	0,52	0,27	0,27	0,28	0,27	0,25
0,15	0,24	0,62	0,28	0,25	0,27	0,24	0,24
0,20	0,28	0,71	0,22	0,22	0,24	0,20	0,21
0,25	0,32	0,78	0,18	0,17	0,20	0,16	0,17
0,30	0,36	0,83	0,14	0,12	0,16	0,12	0,14
0,35	0,40	0,87	0,10	0,09	0,11	0,10	0,11

concordă în limitele erorilor experimentale cu valoarea propusă teoretic.

Concluzii

În această lucrare au fost calculate teoretic și verificate practic următoarele mărimi referitoare la dinamica sistemelor disperse:

— concentrația maximală, $c_m = 0{,}17$;
— fluxul maxim, $N_m = 0{,}06\,\bar{v}_0$;
— concentrația adimensională maximală, $\frac{c}{c_b} = 0{,}5$;
— fluxul adimensional maxim, $n_m = 0{,}25$.

Aceste mărimi servesc la stabilirea regimului de funcționare al utilajelor de separare a sistemelor disperse și al unor reactoare eterogene.

În practică se pot obține mărimi diferite de cele teoretice, deoarece o serie de factori care influențează dinamica sistemelor disperse nu au fost luați în considerare [12]. Totuși, compararea datelor teoretice cu cele experimentale prezentate în lucrare arată că mărimile calculate teoretic pot servi ca bază de calcul pentru proiectanți și ca valori orientative pentru experimentatori.

Notații

u — funcția de distribuție a vitezelor;
u_0 — funcția de distribuție teoretică a vitezelor;
v — viteza particulelor;
$\bar{v}$ — viteza medie a particulelor;
c — concentrația volumetrică a particulelor;
k_1 — constantă empirică;
N — fluxul de particule;
$\bar{v}_0$ — viteza medie teoretică;
σ_0^2 — dispersia vitezelor teoretice;
c_b — concentrația de blocaj;
ε — fracțiunea volumetrică de goluri;
c_m — concentrația de flux maxim;
N_m — fluxul maxim;
n — fluxul adimensional.

Bibliografie

1. Iordache, O., Zaharia A. Rev. Chim, **26**, nr. **12**, 1975.
2. Prigogine, I., Herman R. Kinetic Theory of Vehicular Traffic, Elsevier, New York, 1971.
3. Oliver, D. R. Chem. Eng. Sci., 1961, **15**, p. 230.
4. Iordache, O. Teză de doctorat, Institutul politehnic-București, 1974.
5. Steinour, H. Ind. Eng. Chem., **36**, 1954, p. 618, 840. 901.
6. Lewis, W. K., Gilliland E. R., Bauer W. C. Ind. Eng. Chem., 1949, **41**, p. 1104.
7. Loeffler, A. L., Ruth B. F. A. I. Ch. E. J., 1959, **5**, p. 310
8. Kynch, G. J. Trans. Faraday Soc. **48**, 1952, p. 166.
9. Gnedenko, B. The Theory of Probability, Mir Publishers, Moscova, 1969.
10. Bratu, Em, A. Operații și utilaje în industria chimică. București Ed. tehnică, 1970.
11. Zaki, W. N. J. Imp. Coll. Chem. Engng. Soc. 1953, **7**, p. 119.
12. Brenner, H. Advances in Chem. Eng. Sci., J. Wiley, New York, **6**, 1967.

* * *

brevet

COPOLIMER CUATERNAR ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTUIA

BREVET R.S.R. NR. 59.667

Invenția se referă la un nou copolimer cuaternar cu proprietăți adezive și la un procedeu pentru obținerea acestui copolimer.

Copolimerul este constituit din 40 . . 50% greutate acrilonitril, 15% greutate acid metacrilic, 30 . . .20% greutate stiren și 15 . . . 7% greutate clorură de viniliden și se descompune la o temperatură de 160°C, fără a prezenta un punct optic de topire.

Polimerizarea se efectuează în soluție de dimetilsulfoxid, la temperatura de 60°C, în prezență de azodiizobutironitril.

Prin aplicarea invenției se obține un nou copolimer cuaternar rezistent la acțiunea agenților chimici și cu proprietăți adezive, care poate fi utilizat în compoziții adezive transparente pentru ceramică.

Dosar nr. 69188
Data înregistrării: 25.12.1971
Data publicării: 30.11.1975

Autori:
Ing. Margareta Tomescu
Dr. ing. Victor Părăușanu
Ing. Maria Georgescu
Ing. Steliana Crețu
Fiz. Ion Hogea
Chim. Doru Mihăiță
Ing. Elena Rizescu
Chim. Victoria Tomescu

Int. cl.: C 08 F 15/40
Cl.: 39 c, 25/01

Titular:
Intreprinderea de lacuri și vopsele „Policolor" București.

RADU Z. TUDOSE
VIORICA NICU

Transfer de masă și de căldură însoțit de reacție chimică necatalitică în sisteme solid-fluid

II. Factorii de eficacitate și instabilitatea proceselor

D.C. 541.123.2 : 541.124

The effect of the physical processes — the mass and heat transfer — on the total reaction velocity is estimated in terms of efficiency factor. The discussion is limited to the heterogenous model with a wider applicability. The instability phenomena occuring during the development of the non-catalytical solid-fluid reactions are also discussed.

Procesele principale care pot interacționa cu reacția chimică în sistemele de reacție necatalitică solid-fluid sînt difuziunea reactanților și produșilor de reacție și generarea și propagarea căldurii. După discutarea difuziunii prin medii poroase și a modelării proceselor de transfer de masă și căldură însoțite de reacție chimică, se va urmări influența proceselor anterioare asupra desfășurării reacției, astfel încît să poată fi identificat efectul unui proces individual asupra vitezei totale și să poată fi alese condiții mai potrivite pentru un sistem de reacție particular.

Datorită largii aplicabilități a modelului eterogen într-o mare varietate de sisteme de reacții necatalitice solid-gaz, în această lucrare va fi utilizat acest model. Din sistemele solid-gaz care urmează riguros modelul eterogen sînt: oxidarea sulfurii de zinc [1], regenerarea depunerilor de carbon de pe catalizatori la temperaturi mai mari decît circa 600°C [2], descompunerea termică a carbonatului de calciu cu formarea oxidului de calciu și a bioxidului de carbon [3], reducerea oxizilor de fier cu ajutorul hidrogenului sau al oxidului de carbon [4], fluorurarea compușilor cu uraniu [5, 6].

Cannon și Denbigh [1], în studiile lor asupra oxidării particulelor de sulfură de zinc, au găsit că la circa 900°C stratul de oxid care se formează începe să devină zgrunțuros, formîndu-se o suprafață neuniformă a miezului nereacționat. Ei au analizat în continuare efectul căldurii de reacție și al transferului de căldură și au sugerat că în reacțiile exoterme solid-gaz ar exista două tipuri de instabilități: 1) încrucișarea nestabilă a curbelor care reprezintă generarea și îndepărtarea de căldură și 2) efectul de diminuare a pierderilor de căldură de către produsul de reacție solid.

Ishida și Wen [7—9] introduc conceptul de factor de eficacitate în sistemele de reacție necatalitice solid-fluid. Ei au discutat efectul căldurii de reacție al transferului de masă și de căldură al temperaturii gazului și al energiei de activare asupra vitezei totale de reacție într-o singură particulă în termeni de factor de eficacitate. Acesta se definește ca:

$$\eta_v = \frac{\text{viteza reală a reacției}}{\text{viteza reală cînd locul de desfășurare a reacției este la aceeași concentrație și temperatură cu masa fazei gazoase,}},$$

adică:

$$\eta_v = \frac{\int k_v C_B^m C_A^n \, dV}{\int k_v C_B^m C_{A_o}^n \, dV} \tag{1}$$

În modelul eterogen, factorul de eficacitate, η_s, corespunde vitezei adimensionale pe unitatea de suprafață a interfeței de reacție. Cînd η_s este luat în raport cu conversia fracționară a reactantului solid X, instabilitatea termică și tranzițiile în regimurile determinante de viteză, dacă acestea există, sînt ușor de determinat [9]. Mai mult, o pantă pozitivă a curbei $\eta_s - X\,(d\eta_s/dx > 0)$ indică existența unei instabilități geometrice [1, 9]. Cînd panta este pozitivă, interfața de reacție poate deveni neregulată, și modelul eterogen poate deveni inaplicabil.

Factorul de eficacitate este, de asemenea, un indicator foarte util în descrierea căii unei reacții necatalitice solid-fluid. Cînd alți factori, ca: temperatura de reacție și selectivitatea, nu sînt de primă importanță, alegerea căii cu cel mai mare factor de eficacitate asigură cele mai mari viteze de reacție.

Considerat pentru o reacție singulară de ordinul unu în raport cu reactantul gazos și independentă de concentrația reactantului solid, care se desfășoară după modelul eterogen, factorul de eficacitate este:

$$\eta_s = \frac{4\pi r_c^2 a k_{s(Tc)} C_{Bo} C_{Arc}}{4\pi r_c^2 a k_{s(To)} C_{Bo} C_{Ao}} = \frac{k_{s(Tc)} C_{Arc}}{k_{s(To)} C_{Ao}} = \frac{1}{U_c} \exp\left[\frac{E}{RT_o}\left(1 - \frac{1}{U_c}\right)\right] \frac{X_{Arc}}{X_{Ao}} = \frac{1}{\dfrac{U_c}{\exp\left[\dfrac{E}{RT_o}\left(1 - \dfrac{1}{U_c}\right)\right]} + K_{Ti,c}^0 \lambda_c^2 \left[\dfrac{1}{K_{Sh,c}^0} + \dfrac{1}{\lambda_c} - 1\right]} \tag{2}$$

Nota I a apărut în Revista de chimie, 27, nr. 5, 1976, p. 411

Cînd căldura de reacţie este zero — reacţie izotermă — $T_c = T_o$, $U_c = 1$ şi ecuaţia (2) devine:

$$\eta_{is\,(\text{izoterm})} = \frac{1}{1 + K^0_{Ti,c}\,\lambda_c\,(1 - \lambda_c) + \dfrac{K^0_{Ti,c}}{K^0_{Sh,c}}\,\lambda_c^2} \qquad (3)$$

În trasarea curbelor η_{is} —X, ecuaţiile (79) nota (I) şi (2) sînt folosite pentru cazul neizoterm, în timp ce numai ecuaţia (3) este necesară pentru cazul izoterm. Conversia pentru reactantul solid este dată de relaţia $X = 1 - \lambda_c^3$.

Din ecuaţia (3) se vede că factorul de eficacitate are ca limită superioară unitatea pentru cazul izoterm şi se apropie de această limită la o conversie solidă completă ($\lambda_c = 0$), în timp ce pentru o reacţie exotermă poate deveni mult mai mare decît unu în unele condiţii [temperatura suprafeţei de reacţie T_c poate fi astfel încît $k_{s(T_c)}/k_{s(T_0)} \gg 1$].

Instabilităţile care se întîlnesc în reacţiile solid-gaz pot fi clasificate în următoarele trei categorii [8, 9]:

1) instabilitate geometrică;

2) instabilitate termică datorită temperaturii metastabile;

3) schimbarea bruscă a treptelor determinante de viteză în timpul reacţiei.

Instabilitatea geometrică în reacţiile gaz-solid este un concept introdus simultan de I s h i d a şi W e n [9] şi B e v e r i d g e şi G o l d i e [10]. Instabilitatea la care se referă este o deformare spontană a interfeţei de reacţie care separă solidul nereacţionat de cel reacţionat în decursul unei reacţii, conform modelului eterogen. O asemenea instabilitate este uşor de înţeles pentru cazul reacţiilor exoterme şi, de fapt, a fost de mult observată experimental de C a n n o n şi D e n b i g h [1]. Instabilitatea geometrică a reacţiilor izoterme totuşi este mai puţin evidentă. I s h i d a şi colab. menţionează că instabilitatea geometrică în reacţiile izoterme ale particulelor sferice provine din faptul că în anumite condiţii factorul de eficacitate al reacţiei creşte cînd reacţia avansează, adică:

$$\frac{d\eta_{is}}{dX} > 0 \qquad (4)$$

Factorul de eficacitate s-a calculat presupunînd un miez sferic (nedeformat). B e v e r i d g e şi colab. au calculat că instabilitatea geometrică ar decurge pentru:

$$\left(1 - \frac{D_e}{Rk}\right)(r_c/R) < 0{,}5 \qquad (5)$$

Conceptul de instabilitate geometrică a fost ulterior contestat de N e l s o n [11], care susţine că calculele bazate pe ipoteza unui miez sferic care se micşorează nu sînt adecvate pentru descrierea stabilităţii formei sferice. N e l s o n prezintă o analiză de perturbaţie, care indică că un miez sferic care se micşorează ar fi de fapt stabil.

I s h i d a şi colab. [12] şi-au apărat conceptul, dar dovada lor experimentală (o fotografie a unor sfere, care conţin carbon, parţial oxidate şi secţionate) nu este pe deplin convingătoare pentru instabilitatea geometrică a reacţiilor izoterme.

E v a n s [13] încearcă o rezolvare a acestei dispute printr-o soluţionare numerică a ecuaţiilor pentru reacţia unei particule sferice în care miezul ce se micşorează este deformat de la o formă sferică. Sub formă adimensională, aceste ecuaţii sînt (făcînd ipotezele obişnuite: coeficient de difuziune constant şi regim cvasi-staţionar):

$$\nabla^2 \frac{C_A}{C_{A_0}} = 0 \text{ în stratul reacţionat} \qquad (6)$$

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 0 \text{ în solidul nereacţionat} \qquad (7)$$

$$C_A = C_{A_0} \text{ pentru } \lambda = 1 \qquad (8)$$

şi gradientul normal al $C_A/C_{A_0} = \dfrac{kR}{D_e}\,\dfrac{C_A}{C_{A_0}}$ la interfaţa de reacţie pentru reacţia ireversibilă de ordinul I presupusă.

Pentru simplitatea calculului s-au considerat numai interfeţe de reacţie cu simetrie cilindrică. Conform analizei lui I s h i d a şi B e v e r i d g e interfeţele perturbate sub o formă cilindrică simetrică ar prezenta instabilitate ca şi cele perturbate într-un mod complet asimetric. Ecuaţia (6) este reluată sub forma aproximării uzuale în cinci puncte pentru derivata a

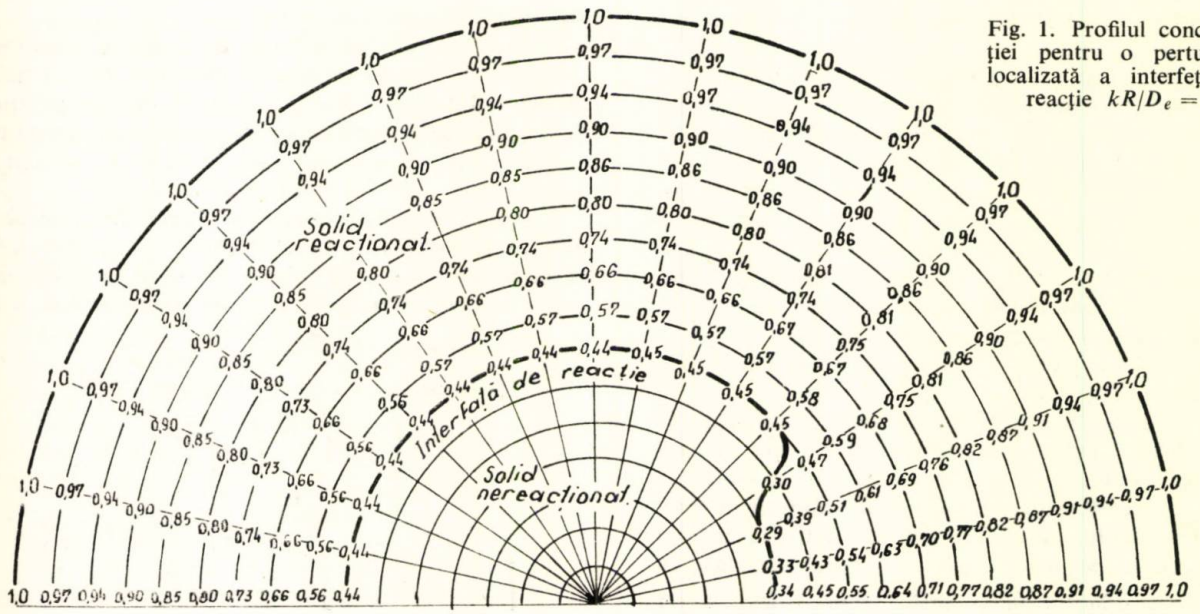


Fig. 1. Profilul concentraţiei pentru o perturbaţie localizată a interfeţei de reacţie $kR/D_e = 5$.

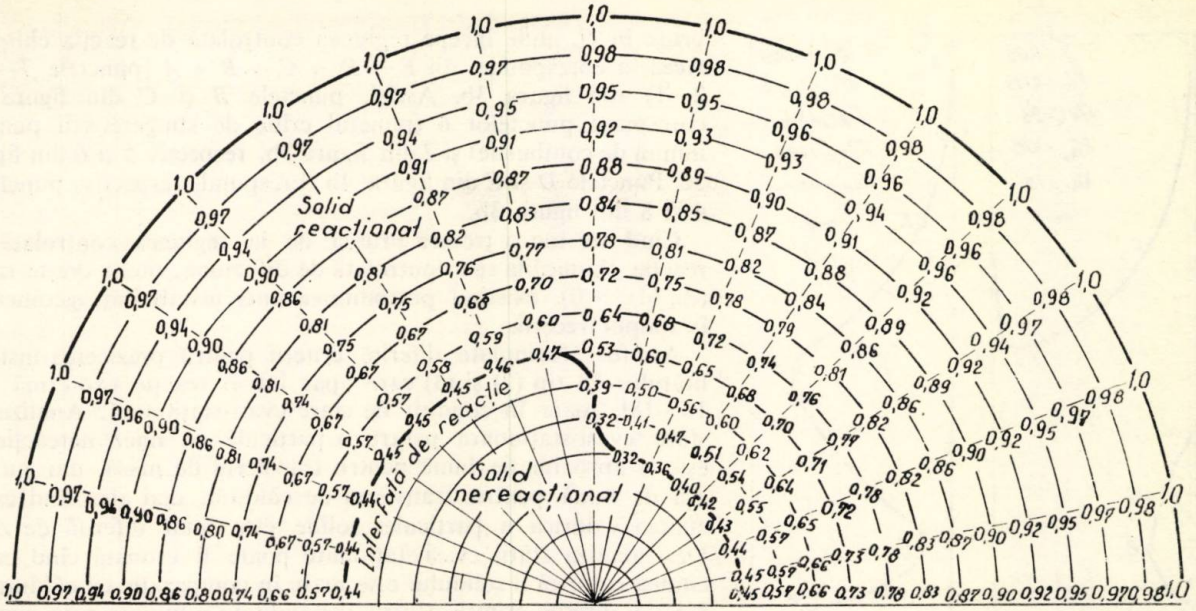


Fig. 2. Profilul concentrației pentru o interfață de reacție deformată accentuat. $kR/D_e = 5$.

doua la λ_i și φ_j:

$i = 1,2,\ldots I$ $[\lambda_I = 1;\quad \lambda_i - \lambda_{i-1} = 1/(I-1)]$
$j = 1,2,\ldots J$ $[\varphi_J = \pi;\quad \varphi_j - \varphi_{j-1} = \pi/(J-1)]$

În calcul s-au luat în considerare numai interfețele de reacție care trec prin punctele de rețea ce fac unghiuri de 90 sau 0^0 față de raza locală. Ecuațiile cu diferențe finite s-au rezolvat printr-o tehnică de aproximări succesive [14], utilizînd un parametru de convergență de 1,8, care duce la o bună convergență pentru $I = 17$ și $J = 17$.

În figura 1 se prezintă profilul concentrației calculat pentru o interfață de reacție ușor adîncită. Este evident că concentrația reactantului gazos la suprafața de reacție adîncită este mai mică decît aceea a celei mai mari părți a interfeței de reacție. Deci, viteza în adîncitură va fi mai mică decît aceea pe majoritatea interfeței de reacție, ceea ce va duce la o nivelare a interfeței de reacție. Au fost testate mai multe cazuri cu adînciturі mici, specificate de B e v e r i d g e și G o l d i e ; în nici un caz nu a fost necesară condiția de instabilitate geometrică (concentrație mai înaltă la interfața adîncită). S-a tras concluzia că N e l s o n nu a greșit în acest caz cînd a negat posibilitatea apariției instabilității geometrice în reacții izoterme.

Situația este diferită în cazul unei interfețe de reacție care diferă mult de la o formă sferică. O asemenea interfață și cîmpul său de concentrație sînt prezentate în figura 2. Concentrația în punctul P în interiorul adînciturii (care acum se întinde peste o jumătate de particulă) este aproximativ aceeași cu cea din punctul S. Explicația constă în faptul că cîmpul de concentrație din vecinătatea punctelor P și S este influențat, însă puțin, de nesfericitate lîngă $\varphi = \pi/2$. În consecință, nu va mai avea loc o nivelare a suprafeței de reacție, iar analizele lui I s h i d a și B e v e r i d g e sînt corecte.

Instabilitățile de tipurile (2) și (3) au loc numai cînd reacția este exotermă. În figura 3a se redă o diagramă schematică a curbelor sigmoide obișnuite pentru generarea de căldură și a liniilor pentru îndepărtarea căldurii în cazul unei reacții solid—gaz exoterme, în funcție de temperatură. Cînd temperatura gazului înconjurător T_0 este fie extrem de joasă, fie extrem de înaltă, există numai un punct de intersecție pe diagramele anterioare. Așa cum arată însă linia C, sînt posibile trei puncte de intersecție stabile. Deși în punctul 5 îndepărtarea de căldură este egală cu generarea de căldură, el este un punct metastabil, în sensul că o scădere mică a temperaturii la suprafața de reacție va face ca sistemul să cadă în punctul 3 și o creștere mică va fi cauza ridicării sistemului în punctul 7. Un astfel de punct metastabil

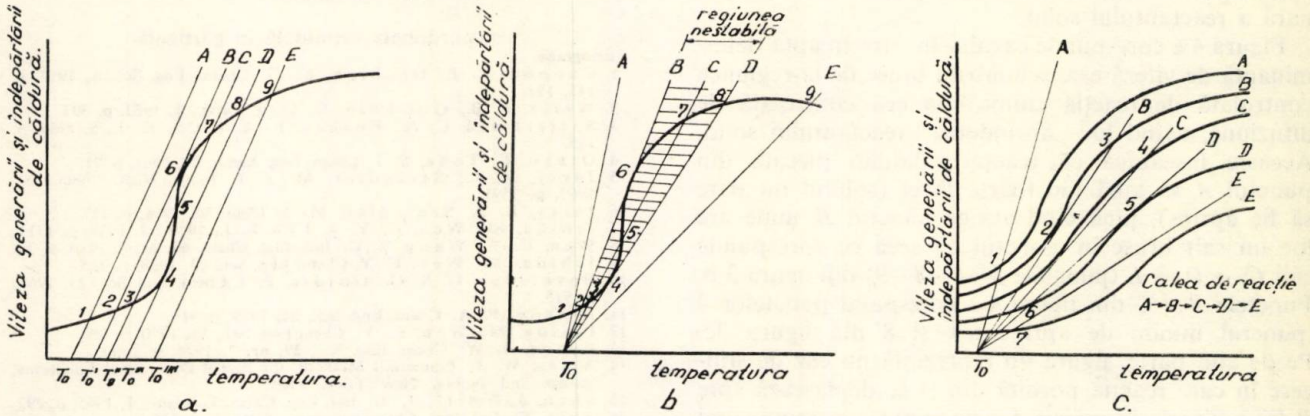


Fig. 3. Relația dintre curbele de generare și îndepărtare a căldurii, indicînd: *a* și *b* — punctele stabile și metastabile și tranzițiile treptelor determinante de viteză și *c* — punctul de aprindere *2* și de stingere *5*.

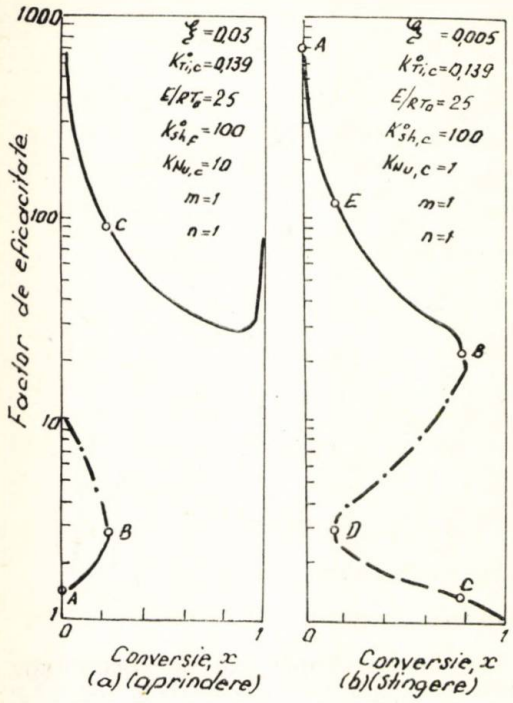


Fig. 4. Relația dintre factorul de eficacitate și fenomenul de aprindere și stingere.

poate fi realizat cînd sînt satisfăcute următoarele condiții:

$$Q_{\text{gen.}} = Q_{\text{înd}}; \quad \frac{\partial Q_{\text{gen}}}{\partial T_c} > \frac{\partial Q_{\text{înd}}}{\partial T_c} \qquad (9)$$

În realitate, datorită miezului nereacționat, în timpul reacției alura și pantele curbelor ce redau generarea și îndepărtarea de căldură se vor schimba pentru un sistem dat, chiar cînd condițiile înconjurătoare se mențin constante. Așa cum au arătat Shen și Smith [15] și Aris [16], acesta este motivul pentru care poate să apară o schimbare bruscă a treptelor determinante de viteză, așa cum se vede schematic în figurile 3b și 3c. În figura 3c se prezintă curbele de generare și îndepărtare de căldură în timpul desfășurării unei reacții solid—gaz într-o singură particulă. Reacția urmează calea $A \to B \to C \to D \to E$ cu „aprindere" și „stingere" și cu schimbările corespunzătoare ale zonelor determinante de viteză care au loc, respectiv, la B și D.

În figura 4 aceste fenomene sînt prezentate în termeni de factori de eficacitate și conversie fracționară a reactantului solid.

Figura 4 a corespunde cazului în care treapta determinantă de viteză este schimbată brusc de la regiunea controlată de reacția chimică la cea controlată de difuziune, avînd loc „aprinderea" reactantului solid. Aceasta înseamnă că reacția solidului plecată din punctul A să aibă loc foarte încet (solidul nu pare să fie aprins), pînă cînd atinge punctul B, unde are loc un salt brusc în punctul C, ceea ce corespunde căii $C \to D \to E$ (punctele 3—4—8—9) din figura 3 b. Punctele B și C din figura 4 a corespund punctelor 4 (punctul minim de aprindere), și 8 din figura 3c. Pe de altă parte, figura 4b reprezintă un caz de stingere în care reacția pornită din A se deplasează spre B la o viteză de reacție foarte rapidă, corespunzînd regiunii de difuziune determinantă, și apoi cade brusc în C, unde începe regiunea controlată de reacția chimică. Aceasta corespunde căii $E \to D \to C \to B \to A$ (punctele 7—5—2—1) din figura 3b. Astfel, punctele B și C din figura 4b corespund punctelor 6 (punctul critic de stingere sau punctul minim de combustie) și *2* din figura 3b, respectiv 5 și 6 din figura 3c. Punctele D și E din figura 4b corespund, respectiv, punctelor 4 și 8 din figura 3b.

Cînd are loc o trecere bruscă de la regiunea controlată de reacția chimică la cea controlată de difuziune, viteza crește rapid ($d\eta_{is}/dx > 0$), existînd posibilitatea unei instabilități geometrice în timpul trecerii.

Au fost formulate diferite criterii pentru prezicerea instabilităților de tip (2) și (3) care apar într-o reacție exotermă [10, 16—18], toate în condiții de stare cvasi-staționară. Analiza de stare cvasi-staționară pentru o particulă cu miez nereacționat este o aproximație bună pentru transferul de masă, dar nu tot așa de bună pentru transferul de căldură, mai ales cînd capacitatea calorică a particulei solide este mult diferită de zero. Deși analiza stării cvasi-staționare poate fi eronată cînd capacitatea calorică a solidului este mare în comparație cu căldura de reacție, diferite criterii pentru instabilitate, obținute prin această analiză, sînt încă foarte utile, cel puțin pentru a se prevedea posibilitatea de apariție a acesteia.

Diferiți factori, ca: temperatura gazului înconjurător, difuziunea prin filmul gazos, căldura de reacție, energia de activare influențează factorii de eficacitate. Aceste influențe pot fi urmărite pe diagrame factor de eficacitate-conversie [8].

Concluzii

Factorul de eficacitate, noțiune extinsă de la cazul reacțiilor eterogene catalitice la cele necatalitice, pune în evidență influența proceselor fizice — transferul de masă și căldură — asupra desfășurării reacțiilor.

În cursul desfășurării unei reacții necatalitice solid — gaz pot să apară fenomene de instabilitate manifestate fie prin neuniformitatea suprafețelor de reacție — instabilitate geometrică —, fie, în cazul reacțiilor exoterme, prin apariția punctelor metastabile, însoțite de schimbarea treptei determinante de viteză. Discuțiile s-au limitat numai la cazul evoluției procesului conform modelului eterogen. Schimbarea treptei determinante de viteză, însă, poate avea drept urmare și schimbarea modelului după care decurge procesul, ceea ce nu s-a luat în considerație în studiile existente.

Notații

D_e — coeficient efectiv de difuziune al reactantului gazos în interiorul stratului de produs;
k constanta vitezei de reacție;
Q_{gen}, $Q_{\text{înd}}$ — cantitatea de căldură generală, respectiv îndepărtată, din sistem;
η — factor de eficacitate;
λ $= r/R$;
φ — coordonata azimutală în particulă.

Bibliografie

1. Cannon, K. J., Denbigh, K. G. Chem. Eng. Sci., **6**, 1957, p. 145, 155.
2. Weisz, P. B., Goodwin, R. D. J. Catal., **2**, 1963, p. 397.
3. Satterfield, C. N., Feakes, F. A. I. Ch. E. J., **5**, 1959, p. 115.
4. Otake, T., Tone, S. J. Chem. Eng. Japan, **31**, 1967, p. 71.
5. Jarry, R. L., Steindler, M. J. J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1967, p. 1591.
6. Jarry, R. L., Steindler, M. J. Idem, **30**, 1968, p. 127.
7. Ishida, M., Wen, C. Y. A. I Ch. E. J., **14**, nr 2, 1968, p. 1311.
8. Wen, C. Y., Wang, S. C. Ind. Eng. Chem. **62**, nr, 8, 1970, p. 30.
9. Ishida, M., Wen, C. Y. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 125.
10. Beveridge, G. S. G., Goldie, P. J. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 913.
11. Nelson, P. A. Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 919.
12. Ishida, M., Wen, C. Y, Chem Eng. Sci., **25**, 1970, p. 750.
13. Evans, J. W. Chem. Eng. Sci., **29**, nr. 7, 1974, p. 1660.
14. Ames, W. F. Numerical Methods for Partial Differential Equations, Barnes and Noble, New York, 1969.
15. Shen, J., Smith, J. M. Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 1965, p. 292.
16. Aris, R. Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 1967, p. 315.
17. Ishida, M., Shiral, T. J. Chem. Eng. Japan, **2**, 1969, p. 175.
18. Regenass, W, Aris, R. Chem. Eng. Sci., **20**, 1965, p. 60.

* * *

ION CURIEVICI
ŞTEFAN UNGUREANU

Modelul matematic al unei instalaţii multietajate de evaporare

D.C. 66.047.3 :001.57

The matematical model worked out is structurated so as to facilitate the study of evaporation installations by means of digital computers. For the mathematical description of the working of an evaporator in addition to the conservation principles there have been used some relations specific to boiling and condensation processes. On the basis of the mathematical model of an evaporator and of the connection relations characteristic to the connecting diagram of the bodies there has been built a complex mathematicaî model for multistage evaporation installations. The model is used for studying a concentration installation of caustic soda lye.

Procedeul de concentrare a soluţiilor prin evaporare în instalaţii cu efect multiplu este deosebit de răspîndit în industria chimică şi alimentară, ceea ce explică multitudinea de studii consacrate acestui proces [1, 2].

Studiul funcţionării sau al proiectării instalaţiilor de evaporare presupune modelarea matematică a acestora. Cele mai multe modele matematice elaborate pînă în prezent, utilizate fie în scopul proiectării optimale [3—8], fie pentru optimizarea exploatării instalaţiilor de evaporare [9—15], sînt elaborate, cu puţine excepţii [16, 17], pornind de la multe ipoteze simplificatoare.

Forţa de calcul al calculatoarelor electronice, precum şi creşterea posibilităţii de acces la ele permit elaborarea şi utilizarea unor modele matematice din ce în ce mai complexe, capabile să reflecte cu o fidelitate crescută fenomenele care au loc în instalaţiile de evaporare şi intercorelarea lor. În această lucrare se propune un asemenea model complex.

Modelul matematic al unui evaporator

În orice tip de evaporator au loc aceleaşi procese fizice, şi anume:

— condensarea aburului primar în camera de încălzire şi transferul de căldură de la abur la soluţia în fierbere, prin pereţii ţevilor fierbătoare;

— fierberea soluţiei supusă concentrării, avînd ca rezultat formarea vaporilor secundari şi creşterea concentraţiei soluţiei.

Aceste procese sînt interdependente; un model matematic complet şi corect trebuie să ia în considerare toate fenomenele din evaporator în intercorelarea lor.

Ca elemente de bază care formează evaporatorul vor fi luate în considerare [16, 17]:

— spaţiul de abur primar al camerei de încălzire;

— pereţii ţevilor fierbătoare;

— spaţiul cu soluţie în fierbere şi abur secundar.

Fiecăruia dintre aceste elemente i se aplică principiile de conservare, iar ecuaţiilor astfel obţinute li se adaugă relaţiile specifice proceselor de condensare şi evaporare [16, 17].

Modelul matematic care descrie dinamica unui evaporator, elaborat după metoda rezumată, este reprezentat de următorul sistem de ecuaţii:

$$\begin{aligned}
a_1 \frac{dt_a}{d\tau} + a_2 t_a - a_3 t_p - a_4 D &= 0 \\
b_1 \frac{dt_p}{d\tau} + b_2 t_p - b_3 t_a - b_3 \theta &= 0 \\
d_1 \frac{d\theta}{d\tau} + d_2 \theta - d_3 t_p + d_4 W - d_5 &= 0 \\
f_1 \frac{dc}{d\tau} - c_0 S_0 + c(S_0 - W) &= 0 \\
e_1 \frac{dh}{d\tau} - S_0 + S_1 + W &= 0
\end{aligned} \qquad (1)$$

în care coeficienţii a_1, a_2,. . ., f_1, e_1 au semnificaţiile:

a_1 — coeficient ce pune în evidenţă caracterul inerţial al camerei de încălzire, avînd rolul unei constante de timp; valoarea acestuia depinde de capacităţile masei de abur viu, peliculei de condens a corpului şi izolaţiei camerei de încălzire;

$$a_2 = \frac{\pi \cdot L}{\frac{1}{\alpha_c d_{ex,\,p}} + \frac{1}{2\lambda_p} \ln \frac{d_{ex,\,p}}{d_{in,\,p}}} \qquad (2)$$

coeficient caracteristic transferului de căldură de la aburul primar la pereţii ţevilor fierbătoare; valoarea acestuia este determinată, în principal, de valoarea coeficientului parţial de transfer de căldură la condensarea aburului, α_c. Pentru α_c se utilizează relaţia:

$$\alpha_c = 1{,}163 \frac{A_1}{[A_1 H_t (t_a - t_p)]^{1/4}}, \quad \frac{W}{m^2\ grad} \qquad (3)$$

construită pe baza relaţiilor date în lucrarea [3].

Pentru calculul valorilor mărimii A_1, ce depinde de proprietăţile fizice ale condensului, se poate folosi relaţia:

$$A_1 = -2{,}35t_c^2 + 1221\,t_c + 172300 \quad (4)$$

elaborată pe baza diagramelor din lucrarea [18]. În relaţia (4) temperatura condensului, t_c, este considerată ca media aritmetică a temperaturii aburului şi peretelui, t_a şi, respectiv, t_p.

$$a_3 = a_2 \quad (5)$$
$$a_4 = (i_0 - i_c)\,\Delta q_1 \quad (6)$$

Coeficientul a_4 caracterizează pierderile de căldură în exterior. Pentru calculul diferenţei $(i_0 - i_c)$, graficele din lucrarea [18] duc la relaţia:

$$i_0 - i_c = 2400 - 2{,}7t_a,\ \text{kJ/kg} \quad (7)$$

valabilă pentru abur saturat, între limitele de temperatură 40—180°C.

$$b_1 = c_m G_{mf} \quad (8)$$

Coeficientul b_1 ţine cont de inerţia termică a ţevilor fierbătoare.

$$b_2 = b_3 + b_4 \quad (9)$$
$$b_3 = a_2 \quad (10)$$

$$b_4 = \frac{\pi \cdot L}{\frac{\pi}{K_L} - \frac{1}{\alpha_c d_{ex,\,p}}}\ ; \quad L = n_t H_t \quad (11)$$

Relaţiile pentru b_2, b_3 şi b_4, care, printre altele, pun în evidenţă şi influenţa depunerilor de pe pereţii ţevilor fierbătoare asupra intensităţii transferului de căldură de la pereţi la soluţia în fierbere, sînt elaborate luînd pentru coeficientul total de schimb de căldură pe unitatea de lungime de la aburul primar la soluţie relaţia:

$$K_L = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_c d_{ex,p}} + \frac{1}{2\lambda_p}\ln\frac{d_{ex,\,p}}{d_{in,\,p}} + \frac{1}{2\lambda_d}\ln\frac{d_{ex,d}}{d_{in,d}} + \frac{1}{\alpha_f d_{in,d}}},$$

$$\text{W/m}\cdot\text{grad} \quad (12)$$

$$d_1 = \rho_s c_s V_s + c_m \sum G_i \quad (13)$$

Constanta de timp d_1 caracterizează inerţia sistemului format de soluţie şi pereţii metalici.

Ceilalţi coeficienţi din sistemul de ecuaţii (1) au următoarele relaţii de calcul:

$$d_2 = b_4\Delta q_2 + S_1 c_s \quad (14)$$
$$d_3 = b_4\Delta q_2 \quad (15)$$
$$d_4 = i_1 \quad (16)$$
$$d_5 = S_o c_o \theta_o \quad (17)$$
$$e_1 = \rho_s A_t \quad (18)$$
$$f_1 = G_{s,o} + A_t\rho_s h \quad (19)$$

Sistemul de ecuaţii diferenţiale (1) stabileşte legătura în timp dintre variabilele t_a, t_p, θ, c şi h ca mărimi de ieşire din evaporator şi D, S_0, S_1, c_0, i_0 şi K_L, ca mărimi de intrare, la variaţia acestora din urmă.

Modelul static al evaporatorului se obţine din sistemul de ecuaţii (1), în care vitezele de variaţie în timp a temperaturilor, concentraţiei şi nivelului sînt nule.

Modelul matematic în regim staţionar al unei instalaţii multietajate de evaporare

Caracteristica statică a instalaţiilor de evaporare cu mai multe corpuri se elaborează folosind modelul matematic în regim staţionar pentru fiecare evaporator, împreună cu ecuaţiile de legătură între corpuri.

Modelul matematic al instalaţiei de evaporare din figura 1, care are n_e etaje, primul etaj fiind constituit din două corpuri în paralel, $1A$, şi $1B$ va fi deci:

$$\begin{aligned}
&a_{2,i}t_{a,i} - a_{3,i}t_{p,i} - a_{4,i}D_i &&= 0\\
&b_{2,i}t_{p,i} - b_{3,i}t_{a,i} - b_{4,i}\theta_i &&= 0\\
&d_{2,i}\theta_i - d_{3,i}t_{p,i} + d_{4,i}W_i - d_{5,i} &&= 0\\
&c_i(S_{i-1} - W_i) - c_{i-1}S_{i-1} &&= 0\\
&S_i + W_i - S_{i-1} &&= 0
\end{aligned} \quad (20)$$

pentru $i = 1A,\ 1B,\ 2,\ 3,\ldots\ldots,\ n_e$, împreună cu ecuaţiile de legătură între corpuri:

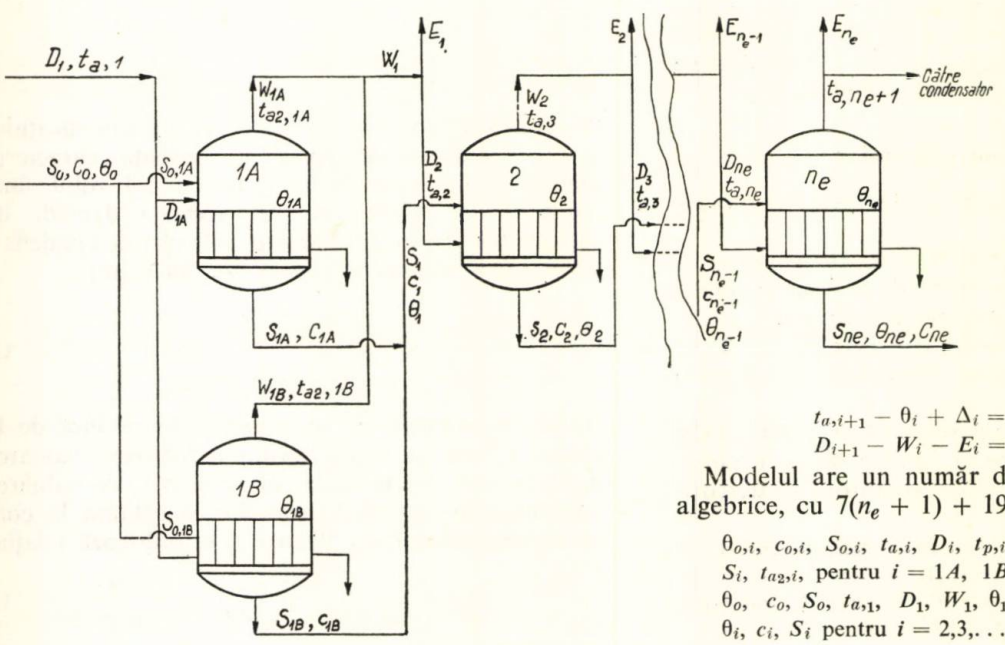


Fig. 1. Schema instalaţiei multietajate de evaporare.

$$\begin{aligned}
&t_{a,1A} = t_{a,1B} = t_{a,1}\\
&\theta_{0,1A} = \theta_{0,1B} = \theta_0\\
&\theta_{1A} = \theta_{1B} = \theta_1\\
&t_{a2,1A} = t_{a2,1B} = t_{a,2}\\
&c_{0,1A} = c_{0,1B} = c_0\\
&c_{1A} = c_{1B} = c_1\\
&D_{1A} + D_{1B} = D_1\\
&S_{0,1A} + S_{0,1B} = S_0\\
&S_{1A} + S_{1B} = S_1\\
&W_{1A} + W_{1B} = W_1
\end{aligned} \quad (21)$$

$$t_{a,i+1} - \theta_i + \Delta_i = 0,\ i = 1,2,\ldots,n_e$$
$$D_{i+1} - W_i - E_i = 0,\ i = 1,2,\ldots,n_e$$

Modelul are un număr de $7(n_e + 1) + 14$ ecuaţii algebrice, cu $7(n_e + 1) + 19$ necunoscute, şi anume:

$\theta_{o,i}$, $c_{o,i}$, $S_{o,i}$, $t_{a,i}$, D_i, $t_{p,i}$, W_i, θ_i, c_i, S_i, $t_{a2,i}$, pentru $i = 1A,\ 1B$

θ_o, c_o, S_o, $t_{a,1}$, D_1, W_1, θ_1, c_1, S_1, $t_{a,i}$, D_i, $t_{p,i}$, W_i, θ_i, c_i, S_i pentru $i = 2,3,\ldots,n_e$

t_{a,n_e+1}, D_{n_e+1}

Dintre cele $7(n_e + 1) + 19$ necunoscute, cinci vor fi independente: θ_o, c_o, $t_{a,1}$, c_{n_e}, t_{a,n_e+1}, considerînd că instalaţia de evaporare este alimentată cu soluţie brută avînd temperatura θ_o şi concentraţia c_o, constante şi cunoscute, iar prin bucle de reglare corespunzătoare se stabilizează, la valori date, următorii parametri:

— temperatura aburului viu, $t_{a,1} = t_o$;

— nivelul în fiecare corp, h_i, variabila manipulată fiind debitul de alimentare cu soluţie a fiecărui corp;

— concentraţia produsului final, $c_{n_e} = c_f$, variabila manipulată fiind debitul de soluţie de concentraţie finală care iese din ultimul etaj;

— vacuumul la condensator, deci şi temperatura t_{a,n_e+1}, manipulînd debitul de apă de răcire la condensator.

Rămîne astfel un sistem de $7(n_e + 1) + 14$ ecuaţii algebrice cu $7(n_e + 1) + 14$ necunoscute. Dată fiind dependenţa coeficienţilor sistemului de unele dintre necunoscute [relaţiile (2),. . ., (7), (9),. . ., (12) şi (14),. . ., (17)], pe de o parte, şi intervenţiei acestora ca factori care înmulţesc respectivele necunoscute [relaţiile (20)], pe de altă parte, un număr de $5n_e + 4$ ecuaţii sînt neliniare.

Exemplu. Modelul matematic al unei instalaţii multietajate de concentrare a leşiei de sodă caustică

Se va lua în considerare o instalaţie ca cea dată în figura 1, în care, însă, corpurile sînt identice — cazul cel mai des întîlnit în practica industrială. În aceste condiţii, coeficienţii sistemului de ecuaţii (20) pentru cele două corpuri în paralel, $1A$ şi $1B$, coincid, iar în afara ecuaţiilor de legătură (21) mai apar relaţiile suplimentare:

$$\begin{aligned} D_{1A} &= D_{1B} \\ W_{1A} &= W_{1B} \\ S_{1A} &= S_{1B} \\ S_{0,1A} &= S_{0,1B} \end{aligned} \qquad (22)$$

Modelul matematic complet este:

$$\begin{aligned} a_{2,i}t_{a,i} - a_{3,i}t_{p,i} - a_{4,i}D_i &= 0 \\ b_{2,i}t_{p,i} - b_{3,i}t_{a,i} + b_{4,i}\theta_i &= 0 \\ d_{2,i}\theta_i - d_{3,i}t_{p,i} + d_{4,i}W_i - d_{5,i} &= 0 \\ c_i(S_{i-1} - W_i) - c_{i-1}S_{i-1} &= 0 \\ S_i + W_i - S_{i-1} &= 0 \\ t_{a,i+1} - \theta_i + \Delta_i &= 0 \\ D_{i+1} - W_i - E_i &= 0, \qquad i = 1,2,\ldots,n_e \end{aligned} \qquad (23)$$

în care coeficienţii sînt calculaţi cu relaţiile:

$$a_{2,i} = \frac{\pi \cdot n_{t,i} \cdot H_{t,i}}{\frac{1}{\alpha_{c,i} d_{ex,i}} + \frac{1}{2\lambda_{p,i}} \ln \frac{d_{ex,i}}{d_{in,i}}}$$

$$\alpha_{c,i} = \frac{1{,}163\, A_i}{[A_i H_{t,i}(t_{a,i} - t_{p,i})]^{1/4}}$$

$$A_i = -2{,}35t_{c,i}^2 + 1221t_{c,i} + 172\,300 \qquad (24)$$

$$t_{c,i} = \frac{1}{2}(t_{a,i} + t_{p,i})$$

$$a_{3,i} = a_{2,i}, \qquad i = 1,2,\ldots,n_e$$

$$a_{4,i} = (2\,400 - 2{,}70t_{a,i})\Delta q_1 \cdot 10^3, \qquad i = 2,3,\ldots,n_e$$

$$a_{4,i} = \frac{1}{2}(2\,400 - 2{,}70t_{a,i})\Delta q_1 \cdot 10^3, \quad i = 1$$

$$\Delta q_1 = 0{,}98$$

$$b_{2,i} = b_{3,i} + b_{4,i}$$

$$b_{3,i} = a_{2,i}$$

$$b_{4,i} = \frac{n_{t,i} H_{t,i} K_{L_i}}{1 - \frac{K_{L_i}}{\pi \cdot \alpha_{c,i} d_{ex,i}}}, \qquad i = 1,2,\ldots,n_e$$

$$d_{2,i} = b_{4,i}\Delta q_2 + S_i c_{s,i}, \qquad i = 2,3,\ldots,n_e$$

$$d_{2,i} = b_{4,i}\Delta q_2 + \frac{1}{2} S_i c_{s,i}, \qquad i = 1$$

$$\Delta q_2 = 0{,}92$$

Căldura specifică a soluţiei supusă evaporării c_s depinde de concentraţia şi temperatura soluţiei:

$$c_s = c_s(\theta, c)$$

Pentru soluţiile de sodă caustică, între limitele: $c = 10\% - 30\%$ şi $\theta = 60 - 100°C$, se poate construi, pe baza datelor din [19], relaţia:

$$c_{s,i} = \gamma_1 c_i^2 + \gamma_2 c_i + \gamma_3 \quad \text{J/kg·grad} \qquad (25)$$

în care: $\gamma_1 = 0{,}393$; $\gamma_2 = -26$; $\gamma_3 = 4080$.

În continuare:

$$d_{3,i} = b_{4,i}\Delta q_2; \qquad i = 1,2,\ldots,n_e$$

$$d_{4,i} = i_{i+1} = 1677t_{a,i+1} + 2506 \cdot 10^3 \text{ J/kg}; \quad i = 2,3,\ldots,n_e \qquad (26)$$

$$d_{4,i} = \frac{1}{2}(1677t_{a,i+1} + 2506 \cdot 10^3) \text{ J/kg}; \quad i = 1$$

Entalpia aburului secundar din corpul „i", notată i_{i+1}, a fost calculată considerînd aburul secundar ca abur saturat uscat, la care se pot aplica relaţii aproximative cunoscute:

$$d_{5,i} = S_{i-1} c_{s,i-1} \theta_{i-1}; \qquad i = 2,3,\ldots,n_e$$

$$d_{5,i} = \frac{1}{2} S_o c_{s,o} \theta_o; \qquad i = 1 \qquad (27)$$

Pentru diferenţa de temperatură Δ_i, se utilizează relaţia:

$$\Delta_i = \eta_1 + \eta_2 c_i^{\eta_3} \qquad (28)$$

propusă în lucrarea [20] pentru soluţiile de sodă caustică; aici,

$\eta_1 = 8{,}5$; $\eta_2 = 0{,}015$; $\eta_3 = 2$, iar c_i este dat în %.

Sistemul de ecuaţii (23) este format din $7n_e$ ecuaţii, din care $5n_e$ sînt neliniare, avînd $7n_e + 5$ necunoscute:

θ_o, c_o, S_o

$t_{a,i}$, D_i, $t_{p,i}$, W_i, θ_i, c_i, S_i; $\quad i = 1,2,\ldots,n_e$

t_{a,n_e+1}, D_{n_e+1}.

Dintre acestea, cinci necunoscute sînt independente:

$$\theta_o,\ c_o,\ t_{a,1},\ c_{n_e},\ t_{a,n_e+1},$$

rămînînd deci un sistem de $7n_e$ ecuaţii algebrice cu $7n_e$ necunoscute.

Modelul matematic pentru caracteristica statică a unei instalaţii multietajate de evaporare, prezentat în lucrare este astfel structurat încît să faciliteze studierea pe calculator a instalaţiei. Faptul că în

model intervine, în mod explicit, coeficientul total de transfer de căldură este de natură să uşureze simularea pe calculator a funcţionării instalaţiei, în condiţiile în care strategia de exploatare depinde de variaţia în timp a acestui coeficient, datorită depunerilor.

Notaţii

A_t — aria secţiunii transversale a evaporatorului, m^2;
c — concentraţie, %;
c_s — căldură specifică, J/kg.grad;
d — coeficient, diametru, m;
D — debit de abur primar, kg/s;
E — debit de abur prelevat, kg/s;
G — masă, kg.;
ΣG_i — masa corpului metalic care vine în contact cu spaţiul de vapori secundari şi soluţie, kg;
h — nivelul soluţiei, m;
H_t — dimensiunea geometrică determinantă a suprafeţei de încălzire (pentru ţevi, lungimea), m;
i — entalpie, kJ/kg;
K_L — coeficient total de transfer de căldură pe unitatea de lungime, W/m.grad;
n_e — numărul total de etaje;
n_t — numărul de ţevi fierbătoare;
S — debitul de soluţie, kg/s;
t — temperatură (pentru abur, condens, perete), °C;
V — volum, m^3;
W — debit de abur secundar, kg/s;
α_c — coeficient parţial de transfer de căldură de la aburul de încălzire, la ţevile fierbătoare, W/m^2grad;
δ — grosimea peretelui ţevilor fierbătoare, m;
Δ_i — diferenţa de temperatură dintre temperatura soluţiei la fierbere şi cea a aburului secundar, °C;
θ — temperatură (pentru soluţie), °C;
λ — conductivitate termică, W/m.grad;
ρ — densitate, kg/m^3;
τ — timp, s;
Δ_q — coeficientul pierderilor de căldură;

Indici

a — abur;
c — condens, condensare;
p — perete;
o — iniţial;
e — etaje;
i — numărul etajului;
t — ţeavă, transversal;
m — metalul pereţilor camerei de încălzire;
mf — metalul ţevilor fierbătoare;
f — fierbere, final;
d — depuneri;
s — soluţie;
n_e — la ultimul etaj;
in — interior;
ex — exterior;

Bibliografie

1. Curievici, I. şi Ungureanu, St., Studii şi cercetări chim. Acad. R.S.R., **20**, 1972, p. 257.
2. Curievici, I. şi Ungureanu, St., Studii şi cercetări chim. Acad. R.S.R., **20**, 1972, p. 491.
3. Kolaci, T. A. şi Radun, D. V., Vîparnîe stanţii, Maşghiz, Moskva, 1963, p. 190—191.
4. Itahara, S. şi Stiel, L. I. Ind. Eng. Chem., Proc. Design and Develop., **5**, 1966, p. 309.
5. Itahara, S. şi Stiel, L. I. Ind. Eng. Chem., Proc. Design and Develop., **7**, 1969, p. 6.
6. Mandil, M. A. şi Ghafour, A. E. E. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 611.
7. Skelland, A. H. P. Brit. Chem. Eng., **8**, 1963, p. 401.
8. Hartramph, A. Chem. Ing. Techn. **41**, 1969, p. 238.
9. Fetisov, S. L., Votinţeva, T. I. şi Dubnov, V. Ia. Khim. Prom., **45**, 1969, p. 769.
10. Jujikov, V. A. Khim. Prom., **1959**, 71
11. Peters, M. S. Plant Design and Economics for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book Co., New York — Toronto — London, 1958, p. 147—149.
12. Radun, D. V., Levacev, A. G., Liutikov, Iu. A. şi Hitrov, B. V. Khim. Prom. **1969**, p. 693.
13. Skelland, A. H. P. Brit. Chem. Eng., **8**, 1963, p. 242.
14. Taubman, E. I. şi Malţev, M. L. Izvest. V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R., Pişcevaia tekhnol., **53**, 1966, p. 135.
15. McQade, Cormack, P. D. şi Byrne, J. G. IFAC Congress, London 1966, Session 48, Paper 48c
16. Taubman, E. I. Rascet i modelirovanie vîparnîh ustanovok, Himiia, Moskva, 1970, p. 16—81.
17. Beveridge, G. S. G., Stewart, G. şi Rajeswaran, T. I. Chem. E., Symposium Series, **35**, Instn. Chem. Engrs., **1972**, London
18. Kicighin, M. A. şi Kostenko, G. N., Schimbătoare de căldură şi instalaţii de vaporizare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1958.
19. * * *, Buletin documentar,. **VI**, Supl., Combinatul chimic-Borzeşti, 1967.
20. Levacev, A. G., Zîkov, L. A. Hitrov, G. B. şi Nemtinov, A. Ia., Khim. Prom., **2**, 1970, p. 147.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI CAUCIUC STEREOSPECIFIC PE BAZĂ DE ACRILONITRIL — IZOPREN

BREVET R.S.R. NR. 59125

Sînt cunoscute procedee de sinteză a unor cauciucuri de tip poliizoprenic, cu ajutorul catalizatorilor Ziegler-Natta heterogeni.

Conform invenţiei, copolimerizarea se efectuează în soluţie în prezenţa unui sistem catalitic $(C_5H_5)_2TiCl_2$ —$Al(C_2H_5)_3$.

Monomerii se introduc în raportul molar acrilonitril: izopren de 1,52 şi apoi se adaugă componenta solidă a catalizatorului, în raport de $1{,}5.10^{-3}$ moli faţă de monomeri, la temperatura maximă de 15°C.

După dizolvarea componentei de titan $(C_5H_5)_2TiCl_2$ urmează introducerea compusului de aluminiu la un raport de Al/Ti=4/1. Temperatura reactorului se ridică la 20°C şi se menţine sub argon şi agitare timp de 48 ore. Polimerul obţinut se precipită cu un exces mare de metanol, uşor acidulat, sub forma unui material de tip cauciuc.

Prin aplicarea invenţiei se obţin polimeri cu structură 1...4 *trans*- cu secvenţe lungi de izopren.

Dosar nr. 68432 — Int. cl.: C 08 D 3/04
Data înregistrării: 11.10 1971 — Cl.: 39 c, 25/05
Data publicării: 30.09.1975

Autori:
Dr. ing. Cristofor Simionescu
Dr. ing. Nicolae Asandei
Ing. Istvan Benedek

Titular:
Combinatul petrochimic Brazi

AURELIU LECA

Calculul termic şi indicii de calitate ai aparatelor schimbătoare de căldură 1—2

D.C. 536.24:532

The paper reviews and summarizes the main computing methods of 1—2 shell-and-tube surface heat exchangers for design, check and analysis thermal calculations. The quality indexes and working optimum performance taking into account the fouling of heat exchangers are also presented.

Transferul de căldură este unul dintre procesele industriale cele mai importante, care determină în foarte multe cazuri condiţiile funcţionale şi eficienţa instalaţiilor tehnologice. În cadrul acestora, aparatele de schimb de căldură ocupă un loc aparte ele putînd funcţiona fie ca organe principale, cînd reprezintă părţi determinante ale unor procese tehnologice sau ale unor procese exclusiv termice, fie ca organe secundare, introduse în instalaţii din motive de economie de căldură sau de substanţă.

În literatura de specialitate există, însă, puţine informaţii privind descrierea detaliată a metodelor de selecţie şi de calcul al schimbătoarelor de căldură, metode utile în calculele inginereşti de proiectare şi de analiză tehnico-economică a performanţelor aparatelor din exploatare.

Această lucrare îşi propune să sistematizeze o serie de date privind calculul termic şi al indicilor de calitate ai aparatelor schimbătoare de căldură 1—2 cu manta şi ţevi (o trecere prin manta, două sau un multiplu de două treceri prin ţevi, de exemplu, tipul din figura 1). Acest tip de aparat constituie unul din schimbătoarele de căldură cel mai des utilizate în industrie, datorită avantajelor pe care le prezintă, şi anume: compensarea dilatărilor termice, etanşeitate mai bună la racordarea ţevilor la placa tubulară, valoare relativ ridicată pentru indicele suprafaţă de transfer de căldură/volum dat, aplicabilitate într-un ecart larg de parametri (presiune şi temperatură) ai fluidelor de lucru.

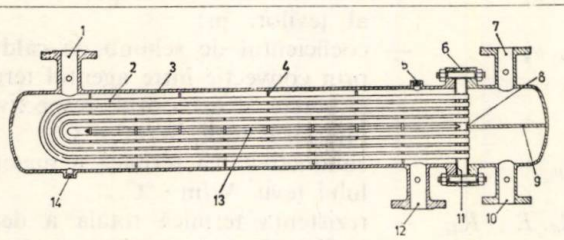


Fig. 1. Schimbător de căldură 1—2 cu ţevi U:
1 — ieşire din manta; *2* — ţevi U; *3* — manta; *4* — şicane şi elemente de susţinere a ţevilor; *5* — aerisire; *6* — placă tubulară; *7* — intrare în ţevi; *8* — garnitură; *9* — perete despărţitor; *10* — ieşire din ţevi; *11* — garnitură; *12* — intrare în manta; *13* — tijă de legătură şi de distanţare; *14* — golire.

1. Calculul termic al schimbătoarelor de căldură 1—2

1.1. Obiectivele calculului termic

Calculul termic cuprinde în forma sa cea mai generală 21 de cazuri clasificate în trei tipuri de bază şi şase grupe de probleme (tabelul 1), şi anume [1]:

Tabelul 1
OBIECTIVELE CALCULULUI TERMIC AL SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ 1—2

Nr. crt.	Nr. grupei de probleme	Principalele mărimi variabile ale calculului termic							
		Sarcina termică a aparatului, Q	Suprafaţa de schimb de căldură, S	temperatura agentului				debitul de agent	
				cald		rece			
				la intrare, t_1'	la ieşire, t_1''	la intrare, t_2'	la ieşire, t_2''	cald, G_1	rece, G_2
A. Calculul de proiectare (dimensionare)									
1	I	D	N	D	D	D	N	D	D
2	I	D	N	D	D	N	D	D	D
3	I	D	N	D	N	D	D	D	D
4	I	D	N	N	D	D	D	D	D
5	II	D	N	D	D	D	D	N	D
6	II	D	N	D	D	D	D	D	N
B. Calculul de verificare									
7	III	N	D	D	D	D	D	N	N
8	IV	D	D	N	N	D	D	D	D
9	IV	D	D	D	D	N	N	D	D
10	IV	N	D	N	D	N	D	D	D
11	IV	N	D	N	D	D	N	D	D
12	IV	N	D	D	N	D	N	D	D
13	IV	N	D	D	N	N	D	D	D
C. Calculul regimului de funcţionare									
14	V	D	D	N	D	D	D	N	D
15	V	D	D	D	N	D	D	N	D
16	V	D	D	D	D	N	D	D	N
17	V	D	D	D	D	D	N	D	N
18	VI	N	D	D	D	N	D	N	D
19	VI	N	D	D	D	D	N	N	D
20	VI	N	D	N	D	D	D	D	N
21	VI	N	D	D	N	D	D	D	N

Observaţie. D — mărimi date; N — mărimi necunoscute.

A. Calculul de proiectare (dimensionare), în care suprafaţa de transfer de căldură constituie întotdeauna una dintre cele două mărimi necunoscute. A doua mărime necunoscută este reprezentată fie de una din temperaturile celor doi agenţi termici la intrarea sau la ieşirea din aparat (grupa I, cazurile 1—4), fie de unul dintre cele două debite de agent termic (grupa II, cazurile 5, 6).

B. Calculul de verificare, în care suprafaţa de transfer de căldură este întotdeauna dată, iar mărimile necunoscute pot fi sarcina termică a aparatului, debitele de agent termic sau cîte două temperaturi oarecare ale agenţilor termici. Astfel, la grupa III (cazul 7), mărimile necunoscute sînt sarcina termică şi debitele agenţilor termici, iar la grupa IV (cazurile 8—13) fie temperaturile de intrare şi ieşire ale unui agent termic, fie sarcina termică şi cîte o temperatură (de intrare sau ieşire) pentru fiecare agent termic.

C. Calculul regimului de funcţionare, în care, de asemenea, suprafaţa de schimb de căldură este cunoscută, iar mărimile care trebuie determinate sînt unul dintre debitele de agent termic, una dintre temperaturile de intrare sau de ieşire ale unui agent termic sau sarcina termică a aparatului. Mărimile necunoscute sînt în cadrul grupei V (cazurile 14—17) debitul şi temperatura de intrare sau de ieşire a unui agent termic, iar în cadrul grupei VI (cazurile 18—21) — sarcina termică a aparatului, o temperatură de intrare sau de ieşire şi un debit de agent termic.

1.2. Ecuaţiile de bază ale calculului termic

Calculul termic al schimbătoarelor de căldură de suprafaţă 1—2 foloseşte următoarele ecuaţii de bază:

— ecuaţia de bilanţ termic:

$$Q_1 = Q_2 + Q_p = Q_2/\eta_r; \qquad (1)$$

— ecuaţia de transmitere a căldurii:

$$Q = kS\,\Delta t_{med}, \qquad (2)$$

în care:

$$Q_1 = G_1 c_{p1}(t_1' - t_1'') = G_1(i_1' - i_1'') = W_1(t_1' - t_1'') = W_1\,\delta t_1; \qquad (3)$$

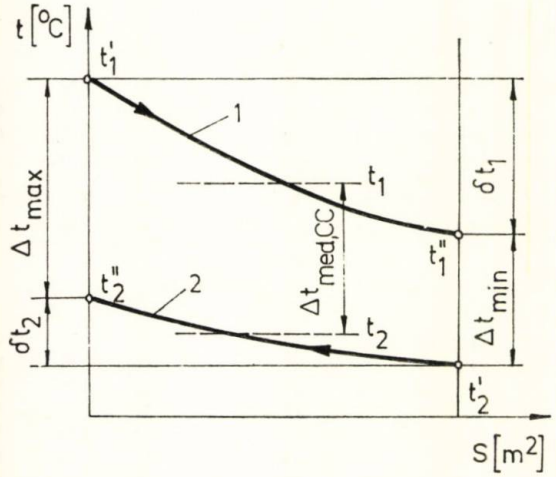


Fig. 2. Variaţia temperaturii fluidelor la schimbătorul de căldură cu contracurent.

$$Q_2 = G_2 c_{p2}(t_2'' - t_2') = G_2(i_2'' - i_2') = W_2(t_2'' - t_2') = W_2\,\delta t_2; \qquad (4)$$

$$W_1 = G_1 c_{p1}; \qquad W_2 = G_2 c_{p2}; \qquad (5)$$

$$\delta t_1 = t_1' - t_1''; \qquad \delta t_2 = t_2'' - t_2'. \qquad (6)$$

În relaţiile (1)—(6) şi în diagrama din figura 2 s-au folosit următoarele notaţii:

Q_1, Q_2 — debitul de căldură cedat de agentul cald, respectiv primit de agentul rece, W;

Q — sarcina termică a aparatului de schimb de căldură, W (de regulă, $Q = Q_2$);

k — coeficientul global de schimb de căldură al aparatului cu depuneri pe suprafaţa de transfer de căldură, W/m² · °C;

S — suprafaţa de schimb de căldură, m²;

Δt_{med} — diferenţa medie de temperatură a agenţilor termici, °C ($\Delta t_{med} = t_1 - t_2$);

Q_p — pierderile de căldură ale aparatului în mediul ambiant, W;

η_r — coeficientul de reţinere a căldurii în aparat;

G_1, G_2 — debitul masic de agent cald, respectiv rece, kg/s;

c_{p1}, c_{p2} — căldura specifică a agentului cald, respectiv rece, J/kg · °C;

W_1, W_2 — capacitatea termică (echivalentul în apă) a agentului cald, respectiv rece, W/°C;

δt_1, δt_2 — variaţia de temperatură a agentului cald, respectiv rece, °C;

t, i — temperatura, °C, respectiv entalpia agentului termic, J/kg (1—agent cald; 2—agent rece; '—intrare în aparat; ''—ieşire din aparat);

t_1, t_2 — temperatura medie a agentului cald, respectiv rece, °C.

Pentru aparatele tubulare, la care suprafaţa de transfer de căldură S se exprimă ca suprafaţă exterioară a ţevilor, coeficientul global de schimb de căldură k este dat de lucrarea [2]:

$$\frac{1}{k} = \frac{d_e}{d_i\alpha_i} + \frac{d_e}{2\lambda_p}\cdot\ln\frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e} + \frac{d_e R_{di}}{d_i} + R_{de} = \frac{1}{k_o} + R_d, \qquad (7)$$

unde:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{d_e}{d_i\alpha_i} + \frac{d_e}{2\lambda_p}\cdot\ln\frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e}; \quad R_d = \frac{d_e R_{di}}{d_i} + R_{de}, \qquad (8)$$

În relaţiile (7) şi (8):

k_o este coeficientul global de schimb de căldură al aparatului curat (fără depuneri), W/m² · °C;

d_e, d_i — diametrul exterior, respectiv interior al ţevilor, m;

α_e, α_i — coeficientul de schimb de căldură prin convecţie între agentul termic şi perete al exteriorul, respectiv la interiorul ţevii, W/m² · °C;

λ_p — conductivitatea termică a materialului ţevii, W/m · °C.

R_d, R_{de}, R_{di} — rezistenţa termică totală a depunerilor, în exteriorul, respectiv în interiorul ţevii, m² · °C/W.

În tabelul 2 se dau valorile aproximative pentru mărimile k_o, k, R_d şi $R = 1/k$, pentru schimbătoarele de căldură cu fluide uzual folosite în industria chimică.

Tabelul 2

VALORILE APROXIMATIVE PENTRU CALCULELE PRELIMINARE ALE COEFICIENTULUI GLOBAL DE SCHIMB DE CĂLDURĂ LA APARATELE CURATE k_0, CU DEPUNERI k, REZISTENȚA TERMICĂ TOTALĂ MEDIE A DEPUNERILOR R_d ȘI REZISTENȚA TERMICĂ TOTALĂ A APARATULUI CU DEPUNERI $R = 1/k$

Tipul aparatului	Fluidul cald	Fluidul rece	k_0, W/m². °C	k, W/m². °C	R_d, m². °C/W	R, m². °C/W
Răcitoare	Apă/metanol/amoniac	Apă	1400—6000	1000—3000	0,0002	0,0003—0,0010
	Ulei de ungere	Apă	100—450	100—350	0,0005	0,0030—0,0100
	Gaze	Apă	10—350	10—300	0,0005	0,0033—0,1000
	Soluții apoase	Apă	1400—6000	1000—3000	0,0002	0,0003—0,0010
	Organice ușoare (<0,5 cP)	Apă	600—1600	450—900	0,0005	0,0011—0,0022
	Organice medii (0,5—1 cP)	Apă	350—1050	300—700	0,0005	0,0015—0,0033
	Organice grele (>1 cP)	Apă	30—600	30—450	0,0005	0,0022—0,0330
	Freon-12 (vapori)	Apă	350—1600	300—900	0,0005	0,0011—0,0033
Încălzitoare	Abur	Apă/metanol/amoniac	1400—11500	1000—4000	0,0002	0,0002—0,0010
	Abur	Soluții apoase (<2 cP)	1400—11500	1000—4000	0,0002	0,0002—0,0010
	Abur	Soluții apoase (>2 cP)	800—11500	600—3000	0,0005	0,0003—0,0017
	Abur	Organice ușoare	800—3000	600—1100	0,0005	0,0009—0,0017
	Abur	Organice medii	350—800	300—600	0,0005	0,0017—0,0033
	Abur	Organice grele	30—450	30—350	0,0005	0,0030—0,0330
	Abur	Gaze	30—350	30—300	0,0005	0,0033—0,0330
Schimbătoare	Apă/soluții apoase	Apă/soluții apoase	1400—6000	1000—3000	0,0002	0,0003—0,0010
	Organice ușoare	Organice ușoare	250—600	200—450	0,0005	0,0022—0,0050
	Organice medii	Organice medii	100—450	100—350	0,0005	0,0030—0,0100
	Organice grele/ușoare	Organice grele	60—270	50—250	0,0005	0,0040—0,0200
	Organice grele	Organice ușoare	150—450	150—350	0,0005	0,0030—0,0060

Cu notațiile din figura 2 temperaturile medii t_1 și t_2 ale fluidelor se determină astfel:

— dacă: $\delta t_1 < \delta t_2$:

$$t_1 = 0{,}5(t_1' + t_1''); \qquad t_2 = t_1 - \Delta t_{med}; \tag{9}$$

— dacă: $\delta t_2 < \delta t_1$:

$$t_2 = 0{,}5(t_2' + t_2''); \qquad t_1 = t_2 + \Delta t_{med}. \tag{10}$$

1.3. Metode de determinare a diferenței medii de temperatură Δt_{med}

a. Metoda factorului de corecție F. În această metodă diferența medie de temperatură Δt_{med} din formula (2) se determină cu ajutorul factorului de corecție F cu următoarea relație:

$$\Delta t_{med} = F \Delta t_{med,CC}, \tag{11}$$

unde $\Delta t_{med,CC}$ este diferența medie de temperatură pentru schimbătorul de căldură în contracurent și se calculează cu formula:

$$\Delta t_{med,CC} = \frac{\Delta t_{max} - \Delta t_{min}}{\ln \frac{\Delta t_{max}}{\Delta t_{min}}}; \tag{12}$$

conform notațiilor din figura 2, Δt_{max}, Δt_{min} reprezintă diferența maximă, respectiv minimă de temperatură dintre agenții termici la intrarea sau la ieșirea din aparat, °C.

Mărimea F din relația (11) se determină cu expresia:

$$F = f(P, R), \tag{13}$$

în care, cu notațiile din formulele (1)—(6) și figura 2:

$$P = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{\delta t_2}{t_1' - t_2'}; \qquad R = \frac{t_1' - t_1''}{t_2'' - t_2'} = \frac{\delta t_1}{\delta t_2} \tag{14}$$

Funcția (13) este determinată experimental și reprezentată grafic pentru schimbătorul de căldură 1—2 în figura 3 [3].

Această metodă, de largă circulație, este avantajoasă pentru calculele de proiectare a schimbătoarelor de căldură 1—2, factorul F reprezentînd gradul de depărtare față de performanțele aparatului în contracurent. Metoda este, însă, dificil de aplicat la calculele de verificare sau de regimuri ale unui schimbător de căldură existent, deoarece calculele sînt laborioase, necesitînd aproximații succesive.

b. Metoda eficiență ε-NTC. În cazul în care temperaturile de intrare sau de ieșire ale agenților termici sînt necunoscute, se aplică pentru calculul termic o metodă bazată pe eficiența schimbătorului de căldură în transferul unei cantități de căldură date. În continuare se consideră $\eta_r = 1$.

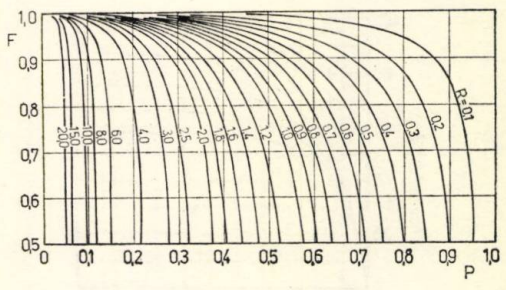


Fig. 3. Factorul de corecție F pentru schimbătorul de căldură 1—2.

Metoda foloseşte următoarele mărimi de bază [4]:

— *Eficienţa termică* ε *a schimbătorului de căldură,* definită ca raportul dintre sarcina termică reală Q a aparatului dat şi sarcina termică maximă posibilă Q_{max}:

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_{max}} = \frac{W_1(t_1' - t_1'')}{W_{min}(t_1' - t_2')} = \frac{W_2(t_2'' - t_2')}{W_{min}(t_1' - t_2')}, \quad (15)$$

unde W_{min} este capacitatea termică minimă dintre $W_1 = G_1 c_{p1}$ şi $W_2 = G_2 c_{p2}$. Mărimea ε are semnificaţia de eficienţă termodinamică a schimbătorului de căldură.

— *Numărul de unităţi de transfer de căldură NTC* („number of heat transfer units"), definit prin relaţia:

$$NTC = \frac{1}{W_{min}} \int_0^S k(S)\,dS = \frac{kS}{W_{min}}, \quad (16)$$

unde k reprezintă valoarea medie a coeficientului global de schimb de căldură. Mărimea *NTC* este un parametru adimensional al aparatului, care caracterizează posibilităţile de transfer de căldură.

— *Raportul capacităţilor termice:*

$$W_{min}/W_{max}, \quad (17)$$

în care:

W_{min} şi W_{max}, reprezintă respectiv, valoarea minimă şi maximă dintre:

$$W_1 = G_1 c_{p1} \text{ şi } W_2 = G_2 c_{p2}.$$

Pentru schimbătorul de căldură 1—2 eficienţa ε se calculează cu relaţia:

$$\varepsilon = \frac{2}{\left(1 + \frac{W_{min}}{W_{max}}\right) + \sqrt{1 + \left(\frac{W_{min}}{W_{max}}\right)^2}\left[\frac{1 + \exp(-B)}{1 - \exp(-B)}\right]}, \quad (18)$$

unde:

$$B = NTC\sqrt{1 + (W_{min}/W_{max})^2}, \quad (19)$$

funcţie reprezentată grafic în figura 4.

Aplicaţie

Un răcitor de ulei cu schema de curgere 1—2 are suprafaţa de schimb de căldură $S = 19{,}4$ m² şi coeficientul global de schimb de căldură $k = 350$ W/m² ·°C. Pentru ulei (o trecere prin manta) se cunosc: $G_1 = 1{,}68$ kg/s, $t_1' = 110$°C, $c_{p1} = 2000$ J/kg · °C, iar

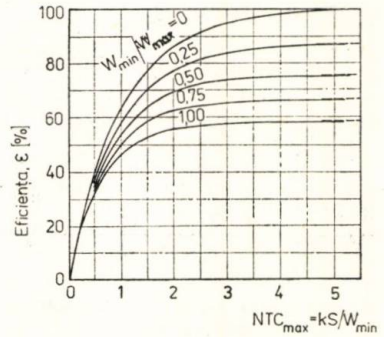


Fig. 4. Eficienţa ε a schimbătorului de căldură 1—2.

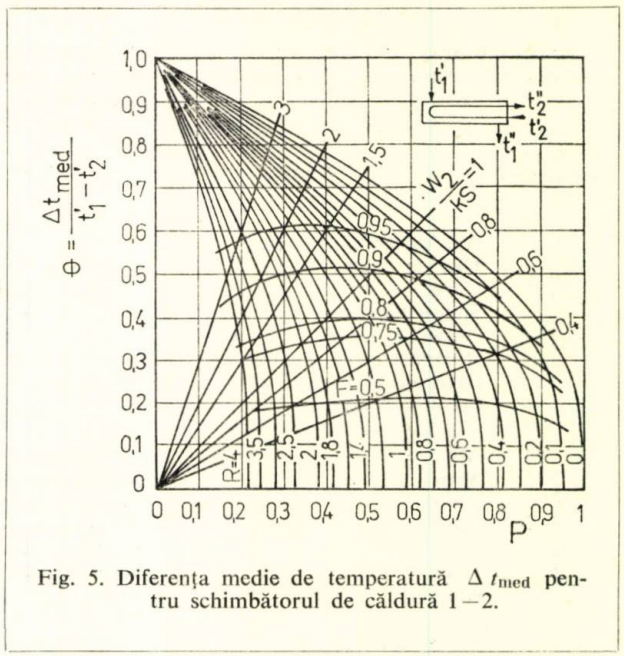


Fig. 5. Diferenţa medie de temperatură Δt_{med} pentru schimbătorul de căldură 1—2.

pentru apă (două treceri prin ţevi): $G_2 = 1{,}2$ kg/s, $t_2' = 40$°C, $c_{p2} = 4190$ J/kg · °C. Să se determine temperaturile de ieşire ale fluidelor şi sarcina termică a aparatului (cazul 12, tabelul 1).

Capacităţile termice ale celor două fluide sînt:

$$W_1 = G_1 c_{p1} = 1{,}68 \cdot 2000 = 3360 \text{ W/°C};$$
$$W_2 = G_2 c_{p2} = 1{,}2 \cdot 4190 = 5020 \text{ W/°C}.$$

Fluidul cu capacitatea termică minimă este uleiul, astfel încît:

$$W_{min}/W_{max} = 3360/5020 = 0{,}67.$$

Se calculează valoarea *NTC* cu formula (16):

$$NTC = kS/W_{min} = 350 \cdot 19{,}4/3360 = 2{,}02.$$

Din figura 4 rezultă: $\varepsilon = 64\%$. Sarcina termică şi temperaturile de ieşire se calculează cu formulele (15):

$$Q = W_{min}(t_1' - t_2')\varepsilon = 3360(110 - 40)0{,}64 = 151000\ W = 151 \text{ kW};$$

$$t_1'' = t_1' - Q/W_1 = 110 - 151000/3360 = 65°\text{C};$$

$$t_2'' = t_2' + Q/W_2 = 40 + 151000/5020 = 70°\text{C}.$$

c. Metoda $\theta - P - R - NTC$. Această metodă combină variabilele metodelor precedente într-o singură diagramă.

Mărimea θ se defineşte ca raportul dintre diferenţa reală medie de temperatură din aparat Δt_{med} şi diferenţa dintre temperaturile la intrare t_1' şi t_2' ale agenţilor termici, adică:

$$\theta = \Delta t_{med}/(t_1' - t_2'). \quad (20)$$

În figura 5 este arătată variaţia lui θ în funcţie de P şi R pentru schimbătorul de căldură 1—2 [5]. În cadrul acestei metode nu este necesară calcularea mărimii $\Delta t_{med,CC}$, ca în cazul metodei *F*. În cîmpul diagramei sînt trasate linii $F = \text{const}$, pentru determinarea depărtării faţă de performanţele aparatului în contracurent ($\Delta t_{med,CC}$).

O altă diagramă care utilizează mărimile $P - R - NTC$, este prezentată în figura 6; aceasta este construită pentru schimbătorul de căldură 1—2 pe baza ecuației:

$$\frac{kS}{G_2 c_{p2}} = \frac{kS}{W_2} = \frac{1}{\sqrt{1+R^2}} \ln \left[\frac{2-(1+R-\sqrt{1+R^2})P}{2-(1+R+\sqrt{1+R^2})P} \right]. \tag{21}$$

Relația (21) poate fi aplicată cu o eroare redusă tuturor aparatelor cu o trecere prin manta și cu un număr par de treceri prin țevi. Astfel, eroarea maximă posibilă este de 4,4% pentru un aparat 1—4 și de 6,8% pentru un aparat 1—12 [5].

Aplicații

a. Un aparat 1—2, cu suprafața de schimb de căldură $S = 29{,}4$ m² și coeficientul global de transfer de căldură $k = 850$ W/m² · °C, este parcurs prin țevi de un fluid cu debitul $G_2 = 10$ kg/s și căldura specifică $c_{p2} = 2500$ J/kg · °C, care se încălzește de la $t_2' = 40$°C pînă la $t_2'' = 90$°C. Fluidul cald, cu $c_{p1} = 4190$ J/kg · °C, curge printre țevi și intră în aparat la temperatura $t_1' = 140$°C. Să se determine debitul și temperatura de ieșire ale fluidului cald.

Se calculează mărimile:

$$\frac{W_2}{kS} = \frac{G_2 c_{p2}}{kS} = \frac{10 \cdot 2500}{850 \cdot 29{,}4} = 1;$$

$$P = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{90-40}{140-40} = 0{,}5,$$

cu care se determină din figura 5: $\theta = 0{,}5$, $R = 0{,}74$ și se estimează $F = 0{,}89$. Cu acestea:

$$\Delta t_{med} = \theta (t_1' - t_2') = 0{,}5\,(140-40) = 50°\,C;$$

$$R = 0{,}74 = \frac{140 - t_1''}{90-40}; \qquad t_1'' = 103°\,C.$$

Ca verificare, mărimea Δt_{med} calculată cu metoda F este:

$$\Delta t_{med,cc} = 56°\,C; \quad \Delta t_{med} = F \Delta t_{med,cc} = 0{,}89 \cdot 56 = 50°C.$$

Sarcina termică a aparatului și debitul de fluid cald:

$$Q = G_2 c_{p2} (t_2'' - t_2') = kS \Delta t_{med} = 850 \cdot 29{,}4 \cdot 50 =$$
$$= 1250000 \text{ W} = 1250 \text{ kW};$$

$$G_1 = \frac{Q}{c_{p1}(t_1' - t_1'')} = \frac{1250000}{4190\,(140-103)} = 8{,}07 \text{ kg/s}.$$

b. Cum se modifică debitul G_1 și temperatura t_1'' în problema precedentă pentru a menține $t_2'' = 90$°C, cînd t_2' este coborît la valoarea $t_2' = 30$°C. Restul datelor din enunț rămîn neschimbate.

Pentru mărimile:

$$P = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{90-30}{140-30} = 0{,}545;$$

$$\frac{W_2}{kS} = \frac{G_2 c_{p2}}{kS} = \frac{10 \cdot 2500}{850 \cdot 29{,}4} = 1,$$

rezultă din figurile 5 și 3: $R = 0{,}46$, $\theta = 0{,}545$ și $F = 0{,}925$.

$$R = 0{,}46 = \frac{140 - t_1''}{90-30}; \qquad t_1'' = 112{,}4°\,C.$$

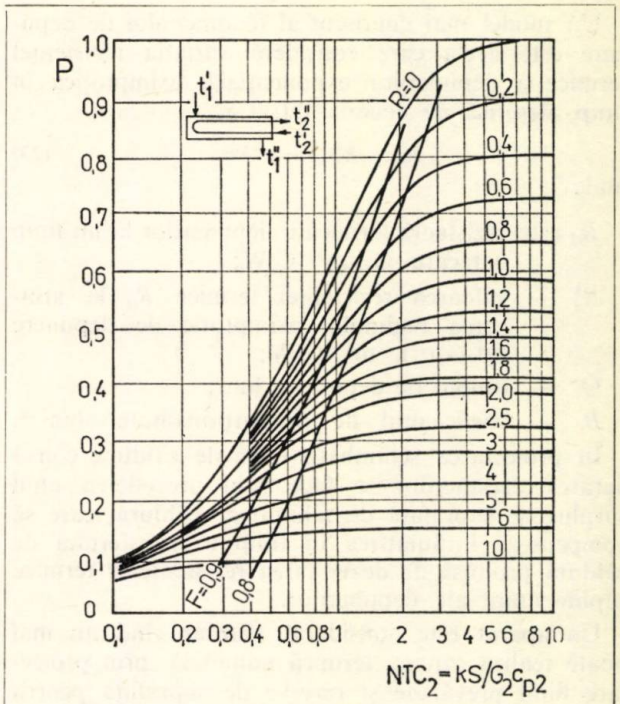


Fig. 6. Diagrama R—P—NTC a schimbătorului de căldură 1—2.

Debitul G_1 rezultă din ecuațiile (1) și (3) de bilanț termic:

$$G_1 = \frac{G_2 c_{p2} \delta t_2}{c_{p1} \delta t_1} = \frac{G_2 c_{p2}}{c_{p1}} \cdot \frac{1}{R} = \frac{10 \cdot 2500}{4190} \cdot \frac{1}{0{,}46} = 13 \text{ kg/s}.$$

$$\Delta t_{med} = \theta (t_1' - t_2') = 0{,}545\,(140-30) = 60\,°C.$$

Ca verificare: $\Delta t_{med,cc} = 65$°C, iar $\Delta t_{med} = F \Delta t_{med,cc} = 0{,}925 \cdot 65 = 60$°C. Sarcina termică a aparatului este:

$$Q = G_1 c_{p1} \delta t_1 = G_2 c_{p2} \delta t_2 = kS \Delta t_{med} = 1500000\,W = 1500 \text{ kW}.$$

1.4. *Considerarea efectului depunerilor în calculul termic al schimbătoarelor de căldură 1—2*

Depunerile în aparatele schimbătoare de căldură de suprafață exercită o influență considerabilă asupra performanțelor termice ale acestor echipamente, asupra energiei de pompare, perioadei de funcționare și de revizie [6].

Principalul efect al depunerilor într-un schimbător de căldură de suprafață îl reprezintă apariția unor rezistențe termice suplimentare R_d, R_{di} și R_{de}, așa cum rezultă din ecuațiile (7) și (8). Din tabelul 2 se observă că rezistența termică a depunerilor R_d ca valori medii ajunge să reprezinte pentru anumite cazuri 40—70% din rezistența termică totală R a aparatului, devenind astfel mărimea principală care controlează funcționarea aparatului.

Evoluția în timp a depunerilor poate fi descrisă cu ajutorul următorului model matematic:

$$\frac{dR_d}{d\theta} = \Phi_d - \Phi_i, \tag{22}$$

în care Φ_d și Φ_i reprezintă rata de depunere, respectiv de îndepărtare (detașare) a depunerilor, m²·C/W·h, în funcție de timpul θ de funcționare a aparatului, h.

Un model mai cunoscut al fenomenului de depunere este acela care consideră variația rezistenței termice a depunerilor exponențială, asimptotică în timp, descrisă de ecuația [7]:

$$R_d = R_d^* (1 - e^{-B\Theta}), \qquad (23)$$

unde

R_d este rezistența termică a depunerilor la un timp oarecare Θ, $m^2 \cdot °C/W$;

R_d^* — valoarea rezistenței termice R_d la atingerea regimului asimptotic de depunere ($\Theta \to \infty$), $m^2 \cdot °C/W$;

Θ — timpul de depunere, luni;

B — coeficientul de proporționalitate, $luni^{-1}$.

În proiectarea schimbătoarelor de căldură considerarea depunerilor se face prin prevederea unui surplus de suprafață de schimb de căldură, care să compenseze înrăutățirea în timp a transferului de căldură produsă de dezvoltarea rezistențelor termice suplimentare ale depunerilor.

Un aparat este considerat murdar cînd nu mai poate realiza sarcina termică nominală, prin proiectare fiind prevăzute și rezerve de suprafață pentru depuneri.

Actualmente se folosesc următoarele metode de calcul al excesului de suprafață necesar:

a. Metoda factorului de curățenie ; acest factor reprezintă o mărime adimensională β mai mică decît unitatea, cu care este multiplicat coeficientul global de schimb de căldură k_0 al aparatului curat. În acest fel, în ecuația de dimensionare (2) a schimbătorului de căldură:

$$k = \beta k_o. \qquad (24)$$

Tabelul 3

VALORILE COEFICIENTULUI DE CORECȚIE β PENTRU MURDĂRIREA ȘI SCĂLDAREA INCOMPLETĂ A SUPRAFEȚEI DE SCHIMB DE CĂLDURĂ

Caracteristicile suprafeței de schimb de căldură și condițiile de funcționare	β
Țevi curate (noi) din alamă	1
Țevi din alamă, funcționînd cu apă curată în circuit deschis	0,85
Țevi din alamă, funcționînd cu apă în circuit închis sau cu apă epurată chimic	0,80
Țevi din alamă, funcționînd cu apă cu impurități, cu formare posibilă de depuneri minerale sau organice	0,75
Țevi normale din oțel acoperite cu un strat subțire de oxizi sau de piatră	0,70

Tabelul 4

REZISTENTA TERMICĂ A DEPUNERILOR R_d [$m^2 \cdot °C/W$] PENTRU DIFERITE FLUIDE SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ

Temperatura fluidului încălzitor	< 115 °C		115—205 °C	
Temperatura apei	⩽ 52 °C		> 52 °C	
Caracteristicile apei	Viteza apei, m/s		Viteza apei, m/s	
	⩽0,9	>0,9	⩽0,9	>0,9
Apă de turn tratată	0,00017	0,00017	0,00035	0,00035
Apă de turn netratată	0,00052	0,00052	0,00086	0,00070
Apă potabilă (rețea urbană)	0,00017	0,00017	0,00035	0,00035
Apă de rîu (minimum)	0,00035	0,00017	0,00052	0,00035
Apă distilată	0,00009	0,00009	0,00009	0,00009
Apă tratată de alimentare a cazanelor	0,00017	0,00009	0,00017	0,00017
Apă de purje de la cazane	0,00035	0,00035	0,00035	0,00035

Păcură	0,00086	Soluții caustice	0,00035
Ulei de transformator	0,00017	Uleiuri vegetale	0,00052
Ulei de ungere	0,00017	Gaze naturale	0,00017
Abur (fără ulei)	0,00009	Benzine și gaze petroliere lichefiate	0,00017
Abur uzat (cu ulei)	0,00017	Petrol lampant	0,00017
Aer comprimat	0,00035	Motorină	0,00035
Fluide organice industriale (vapori sau lichide)	0,00017	Combustibil greu	0,00086
Vapori de acid	0,00017	Asfalt și reziduuri	0,00173
Vapori de solvent	0,00017		

Țiței	(−18)−93°C			94−148°C		
	Viteza, m/s			Viteza, m/s		
	⩽0,6	0,6−1,2	⩾1,2	⩽0,6	0,6−1,2	⩾1,2
Deshidratat	0,00052	0,00035	0,00035	0,00052	0,00035	0,00035
Hidratat	0,00052	0,00035	0,00035	0,00086	0,00070	0,00070

Țiței	149−259°C			>260°C		
	Viteza, m/s			Viteza, m/s		
	⩽0,6	0,6−1,2	⩾1,2	⩽0,6	0,6−1,2	⩾1,2
Deshidratat	0,00070	0,00052	0,00035	0,00086	0,00086	0,00052
Hidratat	0,00100	0,00086	0,00070	0,00120	0,00100	0,00086

Tabelul 3 prezintă valorile β recomandate, corespunzătoare unui an de funcționare continuă a aparatului [1].

b. Metoda factorului de depunere este folosită cu precădere pentru proiectarea schimbătoarelor de căldură din industria chimică, petrolieră și din tehnica frigului. Factorul de depunere este definit sub forma unor rezistențe termice ale depunerilor R_d cu valori stabilite prin norme. În tabelul 4 este dat un extras din normele *TEMA* [9].

2. Indicii de calitate ai schimbătoarelor de căldură 1—2

2.1. *Coeficientul de reținere a căldurii*

Coeficientul de reținere a căldurii, η_r, este dat de relațiile:

$$\eta_r = \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_p}{Q_1} = \frac{G_2 c_{p2}(t_2'' - t_2')}{G_1 c_{p1}(t_1' - t_1'')} = \frac{G_2 (i_2'' - i_2')}{G_1 (i_1' - i_1'')}, \quad (25)$$

în care s-au utilizat aceleași notații și unități de măsură ca în § 1.2.

Coeficientul η_r ține seamă de pierderile de căldură Q_p ale aparatului în mediul înconjurător prin pereții sau izolația termică a acestuia; η_r are semnificația unui randament al izolației termice. Coeficientul η_r are valoare subunitară, apropiată de unitate pentru izolații termice corespunzătoare (η_r = = 0,98—0,99).

2.2. *Randamentul termodinamic*

Randamentul termodinamic, η_{td}, este raportul dintre debitul de căldură transmis agentului rece Q_2 și debitul de căldură transportat de fluidul cald Q_1° și se calculează cu formula:

$$\eta_{td} = \frac{Q_2}{Q_1^\circ} = \frac{G_2 (i_2'' - i_2')}{G_1 (i_1' - i_1^\circ)} = \frac{G_2 c_{p2}(t_2'' - t_2')}{G_1 c_{p1}(t_1' - t_1^\circ)}, \quad (26)$$

în care i_1° și t_1° reprezintă entalpia, respectiv temperatura fluidului cald la echilibrul cu mediul ambiant.

Randamentul termodinamic, η_{td}, evaluează gradul de utilizare a căldurii transportate de fluidul cald.

2.3. *Pierderea specifică de presiune*

Pierderea specifică de presiune, Δp_{sp}, este definită prin relația:

$$\Delta p_{sp} = \frac{\Delta p}{NTC} \text{ [bar]}, \quad (27)$$

unde Δp este pierderea de presiune a fluidului cald sau rece la trecerea prin aparat; mărimea NTC = kS/W se calculează pentru fluidul respectiv cu elementele prezentate în § 1.3b.

Pentru schimbătoarele de căldură apă-apă valorile recomandate sînt: Δp_{sp} = 0,15—0,50 bar. Pentru alte fluide, valorile optime Δp_{sp} se determină pe baza informațiilor din literatura de specialitate.

2.4. *Eficiența termică*

Eficiența termică, ε, este definită prin relația (15), în care s-a considerat coeficientul de reținere a căldurii $\eta_r = 1$.

2.5. *Randamentul exergetic*

Randamentul exergetic, η_{ex}, este definit ca raportul dintre variația exergiei fluidului rece $\Delta E_2 = E_2'' - E_2'$ și variația exergiei fluidului cald $\Delta E_1 = E_1' - E_1''$, adică:

$$\eta_{ex} = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{E_2'' - E_2'}{E_1' - E_1''} = 1 - \frac{\Delta E_p}{\Delta E_1}. \quad (28)$$

Debitul de exergie E transportată de debitul de fluid G[kg/s], cu exergia specifică e[J/kg], entalpia i[J/kg], entropia s[J/kg · K] se determină cu expresia:

$$E = G e = G(i - T_o s) \quad [W], \quad (29)$$

unde T_0 este temperatura de referință a mediului ambiant, K.

Pierderile de exergie ΔE_p într-un schimbător de căldură reprezintă suma a trei componente, și anume [8]:

$$\Delta E_p = \Delta E_{sch} + \Delta E_{lam} + \Delta E_{med} \quad [W], \quad (30)$$

unde:

ΔE_{sch} este pierderea de exergie produsă de ireversibilitatea schimbului de căldură la diferență finită de temperatură, W;

ΔE_{lam} — pierderea de exergie datorită laminării (pierderii de presiune) agentului cald și respectiv rece, W;

ΔE_{med} — pierderea de exergie corespunzătoare pierderii de căldură Q_p a aparatului în mediul ambiant, W.

Pierderea de exergie ΔE_{sch} la transferul debitului de căldură Q[W] se calculează cu expresia:

$$\Delta E_{sch} = \frac{T_o \Delta T_{med}}{T_1 T_2} Q \quad [W], \quad (31)$$

în care $\Delta T_{med} = T_1 - T_2$ [K] reprezintă diferența medie de temperatură între temperaturile absolute medii T_1 și T_2 ale fluidului cald, și respectiv, rece [fig. 2 și formulele (9) și (10)].

Pierderea de exergie ΔE_{lam} produsă de pierderea de presiune a fluidului cald și rece se compune din:

$$\Delta E_{lam} = \Delta E_{lam_1} + \Delta E_{lam_2} = T_o G_1 \Delta s_{\Delta p_1} + T_o G_2 \Delta s_{\Delta p_2} \quad [W], \quad (32)$$

unde:

G_1, G_2 reprezintă debitul de agent cald, respectiv rece, kg/s;

$\Delta s_{\Delta p1}$, $\Delta s_{\Delta p2}$ — variația de entropie a fluidului cald, respectiv rece, produsă de pierderile de presiune Δp_1, respectiv Δp_2, echivalente rezistențelor hidraulice, J/kg.K.

Pierderea de exergie ΔE_{med} corespunzătoare pierderii de căldură Q_p[W] a aparatului în mediul ambiant este:

$$\Delta E_{med} = Q_p \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = Q_1 (1 - \eta_r) \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \quad [W], \quad (33)$$

în care toate notațiile au semnificațiile anterioare.

Analiza exergetică, ca metodă completă de analiză termodinamică, pune în evidență toate pierderile care există într-un schimbător de căldură, caracterul, locul și cauzele de apariție a acestora, furnizînd indicațiile necesare găsirii căilor de utilizare optimă a energiei primare.

Aplicaţie

Pentru un schimbător de căldură 1—2, apă—apă, cu suprafaţa de transfer de căldură S = 46,65 m², au fost măsurate sau determinate prin calcul mărimile din tabelul 5. Să se stabilească indicii de calitate ai aparatului şi eventualele măsuri de ameliorare a acestora. Se va admite: $T_0 = 273$ K şi $i_1^0 = 0$, pentru temperatura mediului ambiant $t_1^0 = 0$°C.

Rezistenţa termică a depunerilor [relaţia (7)]:

$$R_d = \frac{k_0 - k}{k_0 k} = \frac{2756 - 1550}{2756 \cdot 1550} = 0{,}00028 \text{ m}^2 \cdot \text{°C/W}.$$

Coeficientul de reţinere a căldurii [relaţia (25)]:

$$\eta_r = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{399020}{460840} = 0{,}866.$$

Randamentul termodinamic [relaţia (26)]:

$$\eta_{td} = \frac{G_2 (i_2'' - i_2')}{G_1 (i_1' - i_1^0)} = \frac{31{,}82\,(113260 - 100720)}{22{,}05 \cdot 142620} = 0{,}127.$$

Pierderea specifică de presiune [relaţia (27)]:

$$\Delta p_{sp1} = \frac{\Delta p_1}{NTC_1} = \frac{0{,}5}{0{,}7845} = 0{,}6373 \text{ bar};$$

$$\Delta p_{sp2} = \frac{\Delta p_2}{NTC_2} = \frac{0{,}7}{0{,}5436} = 1{,}2877 \text{ bar}.$$

Eficienţa termică [relaţia (15)]:

$$\varepsilon = \frac{W_1 (t_1' - t_1'')}{W_{\min} (t_1' - t_2')} = \frac{92169\,(34 - 29)}{92169\,(34 - 24)} = 0{,}5.$$

Randamentul exergetic [relaţia (28)]:

$$\eta_{ex} = \frac{E_2'' - E_2'}{E_1' - E_1''} = \frac{31{,}82\,(551610 - 451480)}{22{,}05\,(874080 - 633210)} = 0{,}60.$$

Rezultatele obţinute pun în evidenţă următoarele:

— Prin compararea valorii coeficientului k cu valorile din tabelul 2 rezultă că acesta este cuprins în limitele admisibile, fiind situat în partea inferioară a intervalului.

— Murdărirea aparatului este mai mare decît nivelul recomandat. Astfel, rezistenţa termică a depunerilor R_d depăşeşte cu circa 40% valoarea din tabelul 2, fapt care justifică curăţarea schimbătorului de depuneri.

— Coeficientul de reţinere a căldurii η_r, care caracterizează pierderile de căldură în mediul ambiant, este redus, demonstrînd necesitatea îmbunătăţirii izolaţiei termice.

— Analizînd pierderea specifică de presiune şi comparînd-o cu valorile recomandate în § 2.3., se constată că ea depăşeşte valorile indicate pe partea fluidului rece, menţinîndu-se la o valoare admisibilă pe partea fluidului cald. Este astfel necesară reducerea pierderilor de presiune pe partea fluidului rece.

3. Concluzii

— Materialul prezentat în lucrare poate fi utilizat la efectuarea calculului termic de proiectare, de verificare şi de regim de funcţionare a schimbătorului de căldură 1—2, eliminînd în ultimele două cazuri calculul iterativ.

Tabelul 5

MĂRIMI MĂSURATE SAU CALCULATE PENTRU DETERMINAREA INDICILOR DE CALITATE AI SCHIMBĂTORULUI DE CĂLDURĂ 1—2

Nr. crt.	Mărimea	Fluid cald 1	Fluid rece 2
1	G[kg/s]	22,05	31,82
2	t'[°C]	34	24
3	t''[°C]	29	27
4	p[bar]	2	1
5	Δ_p[bar]	0,5	0,7
6	c_p[J/kg · °C]	4180	4180
7	W[W/°C]	92169	133008
8	i'[J/kg]	142620	100720
9	i''[J/kg]	121620	113260
10	s'[J/kg · K]	490,4	352,4
11	s''[J/kg · K]	422,3	394,3
12	Q[W]	460840	399020
13	k[W/m² · °C]	1550	
14	k_0[W/m² · °C]	2756	
15	Δt_{med}[°C]	5,52	
16	NTC = kS/W	0,7845	0,5436
17	e'[J/kg]	874080	451480
18	e''[J/kg]	633210	551610

— Funcţionarea tuturor aparatelor schimbătoare de căldură de suprafaţă se desfăşoară în condiţiile existenţei şi evoluţiei în timp a depunerilor. Optimizarea funcţionării acestor aparate urmăreşte minimalizarea cheltuielilor (de amortizare, de reparaţie şi întreţinere, de pompare) pentru o perioadă de funcţionare dată a aparatelor.

— Indicii de calitate prezentaţi în lucrare permit o caracterizare mai completă a schimbătoarelor de căldură 1—2 şi adoptarea pe baza lor a celor mai potrivite măsuri de îmbunătăţire a performanţelor acestor aparate.

Bibliografie

1. Levin, B. I. şi Şubin, E. P. Teploobmenniie apparatî sistem teplosnabjenia, Moskva, Izdatelstvo Energhia, 1965.
2. Leca, A., Ionescu, L. şi Stan, N. Energetica, **23**, nr. 7—8, 1975, p. 189.
3. Kern, D. Q., Process Heat Transfer, New York, McGraw-Hill, 1950.
4. Kays, W. M. şi London, A. L., Compact heat exchangers, New York, McGraw-Hill, 1964.
5. Rohsenow, W. M. şi Hartnett, J. P., Handbook of Heat Transfer, New York, McGraw-Hill, 1973.
6. Taborek, J., Aoki, T., Ritter, R. B. şi Palen, J. W. Chem. Eng. Progr., **68**, nr. 2, 1972, p. 59 şi nr. **7**, 1972, p. 69.
7. Kern, D. Q. Chem. Eng. Progr., **62**, nr. 7, 1966, p. 51.
8. Leca, A. Energetica, **15**, nr, 7, 1967, p. 321.
9. * * * Tubular Exchanger Manufacturers Association Standards TEMA, New York, 1952.

* * *

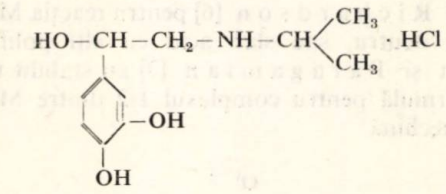
GRIGORE POPA
VALERICĂ DUMITRESCU
ION CONSTANTIN CIUREA

Studiul spectrofotometric al complexului molibdenului (VI) cu izopropilnoradrenalină

D.C. 543.42.062:546

The reaction of Mo(VI) with isopropylnoradrenaline has been spectrophotometrically studied. At a *p*H = 5.5 and a wavelength of 400 μm, the method permits the determination between 0.4 and 20μg Mo(VI)/cm³, the molar absorption coefficient being of 4800 l. mol⁻¹. cm⁻¹. The conditions in which Mo(VI) can be determined in the presence of Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Cr(VI), V(IV) and W(VI) were studied. The molar ratio Mo(VI)/reagent and the instability constant of the compound were found to be 1/2 and 3.5×10^{-6} respectively.

Izopropilnoradrenalina [(1-(3,4-dihidroxifenil)-2-izopropilaminoetanolul)] este un medicament comercializat sub denumirile de: Bronhodilatin, "Terapia" (Cluj-Napoca), Aleudrin, „Boehringer" (R. F. Germania), Isadrin (U.R.S.S.) sau Euspiran (R. S. Cehoslovacă):



Cele două grupări hidroxilice vecine legate de nucleul aromatic îi conferă acestei substanțe posibilitatea de a reacționa cu Fe(III), U(VI), Ti(IV) etc.

Acest reactiv interacționează și cu molibdenul hexavalent [1] cunoscut fiind că în soluții apoase diluate Mo(VI) formează complecși puternic colorați cu reactivi aromatici ce conțin grupări hidroxilice învecinate [2—5]. Autorii și-au propus să studieze spectrofotometric reacția și modul cum poate fi aplicată la determinarea Mo(VI).

Partea experimentală

Aparatura și reactivii

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul unor spectrofotometre Beckman tip DB și Carl Zeiss-Jena tip VSU-2G, iar *p*H-ul s-a măsurat la un *p*H-metru tip MV-11S Clamann & Grahnert.

Drept reactiv s-a utilizat produsul farmaceutic pur sub formă de clorhidrat, fără adaos de alte substanțe, recristalizat. Toți ceilalți reactivi utilizați au fost de puritate analitică.

Stabilirea condițiilor optime de reacție

Prin adăugarea unei soluții de clorhidrat de izopropilnoradrenalină la o soluție de molibdat de amoniu se formează un complex galben-brun solubil, intensitatea colorației putînd fi măsurată spectrofotometric.

La valori mici ale *p*H-ului complexul nu se mai formează imediat deoarece disocierea reactivului este regresată. La valori ceva mai mari ale *p*H-ului, adică la *p*H > 4, la care se formează complexul, măsurătorile spectrofotometrice au arătat însă o modificare a absorbției în timp. Aceasta are loc, ca și la alți polifenoli, ca urmare a unei oxidări a reactivului. Pentru a evita acest efect s-a adăugat în soluții metabisulfit de potasiu.

În figura 1 se prezintă spectrul de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet al unei soluții de clorhidrat de izopropilnoradrenalină. După cum se vede din figură, în afara unui maxim de absorbție de intensitate mare situat sub 230 nm, deci la lungimi de undă la care nu s-a mai putut lucra cu aparatura menționată, se obține un maxim bine conturat la 280 nm. Absorbția scade apoi brusc devenind, la concentrația de $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ M la care s-a lucrat, aproape nulă peste 300 nm.

Spectrul complexului, reprezentat de curba *a* din figura 2, aparține unei soluții ce conține 8 μg Mo(VI)/cm³ în prezența unui mare exces de reactiv, și anume în condițiile stabilite pentru determinarea cantitativă

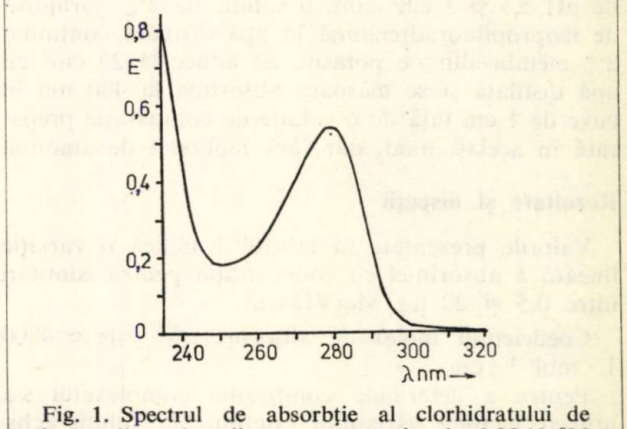


Fig. 1. Spectrul de absorbție al clorhidratului de izopropilnoradrenalină; concentrația de $0{,}35.10^{-3}$M

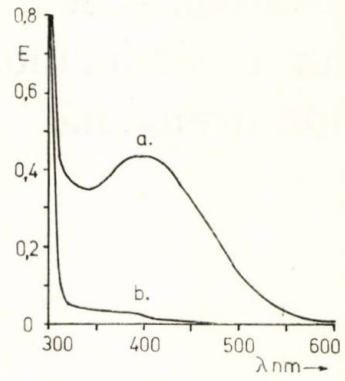


Fig. 2

a—spectrul de absorbție al complexului Mo(VI)—izopropilnoradrenalină, în prezență de $K_2S_2O_5$ și soluție-tampon CH_3COOH—CH_3COONa, de *p*H 5,5; concentrația Mo(VI) = 8 μg/cm³, concentrația reactiv = 2,4 mg/cm³; *b*.—spectrul de absorbție al soluției de comparație fără molibden utilizată la obținerea spectrului *a*.

a molibdenului. Absorbția excesului de reactiv a fost compensată cu ajutorul unei soluții de comparație. Nu se poate lucra la lungimi de undă sub 310 nm reactivul absorbind prea mult datorită maximului de la 280 nm. Acest lucru se poate vedea din spectrul de absorbție al soluției de comparație față de apă reprezentat de curba *b* din aceeași figură.

Se observă că, în condițiile respective, absorbția complexului prezintă un maxim la 400 nm, lungime de undă care a fost aleasă în consecință pentru determinarea cantitativă a molibdenului, mai ales că în acest domeniu soluția de comparație, deși conține reactiv în cantitate mare, absoarbe foarte puțin.

S-a menținut o valoare constantă a *p*H-ului cu ajutorul unei soluții-tampon acid acetic — acetat de sodiu. Cum absorbția devine maximă și relativ constantă la *p*H > 4,5 iar lucrul la *p*H > 6 nu se recomandă deoarece în mediu bazic este favorizată oxidarea reactivului polifenolic, s-a ales pentru determinări *p*H-ul 5,5.

Modul de lucru

În baloane cotate de 25 cm³, la cantități cuprinse între 0,1 și 5 cm³ soluție de molibdat de amoniu cu un conținut de 100 μg Mo(VI)/cm³, se adaugă 5 cm³ soluție-tampon acid acetic — acetat de sodiu de *p*H 5,5 și 3 cm³ dintr-o soluție de 2% clorhidrat de izopropilnoradrenalină în apă distilată conținînd 2% metabisulfit de potasiu. Se aduce la 25 cm³ cu apă distilată și se măsoară absorbția la 400 nm în cuve de 1 cm față de o soluție de comparație preparată în același mod, dar fără molibdat de amoniu.

Rezultate și discuții

Valorile prezentate în tabelul 1 indică o variație liniară a absorbției cu concentrația pentru cantități între 0,5 și 20 μg Mo(VI)/cm³.

Coeficientul molar de absorbție ε_M^{400} este $\approx$ 4800 $1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Pentru a determina compoziția complexului s-a utilizat metoda variațiilor continue în soluții echimolare. Maximul curbelor lui Job se află la un raport

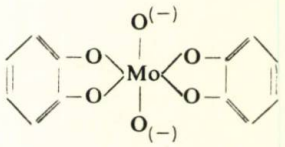
Tabelul 1

DEPENDENȚA ABSORBȚIEI DE CONCENTRAȚIA MOLIBDENULUI

μg Mo(VI)/cm³	0,4	1	2	4	8	12	16	20
E_{1cm}^{400nm}	0,02	0,05	0,10	0,20	0,40₅	0,59₅	0,80	0,98

Mo(VI)/reactiv = 1/2 (fig. 3). Absorbția s-a măsurat în acest caz la 430 nm deoarece la această lungime de undă reactivul nu absoarbe. Soluțiile de reactiv fiind preparate în apă cu 2% metabisulfit de potasiu, pentru a păstra aceleași condiții pentru toate măsurătorile, s-a menținut în toate probele aceeași concentrație în metabisulfit de potasiu prin adăugarea unei cantități corespunzătoare de soluție cu o concentrație de 2%. S-au adăugat de asemenea cîte 5 cm³ soluție-tampon CH_3COOH—CH_3COONa de *p*H 5,5, aducîndu-se apoi toate probele la volum de 25 cm³ cu apă distilată. Valorile date în figura 3 reprezintă concentrațiile soluțiilor de Mo(VI) și de reactiv utilizate. Cum în afară de cei 10 cm³ de amestec din cele două soluții, a fost necesară aducerea la volum de 25 cm³, concentrațiile în acest ultim volum sînt de 2,5 ori mai mici.

Raportul molar între molibden și reactiv corespunde așteptărilor, fiind identic cu cel stabilit de Buchwald și Richardson [6] pentru reacția Mo(VI) în mediu neutru, sau slab acid cu alți polifenoli. Haight și Paragamian [7] au stabilit următoarea formulă pentru complexul 1/2 dintre Mo(VI) și pirocatechină:



Rezultatele autorilor arată că între Mo(VI) și izopropilnoradrenalină se formează un complex cu structură asemănătoare.

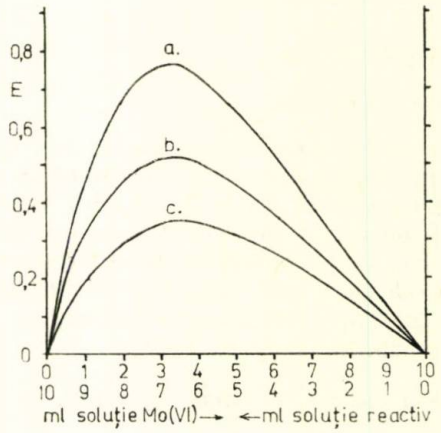


Fig. 3. Curbele Job pentru soluții echimolare:
a — soluții $3 \cdot 10^{-3}$ M; *b* — soluții $4 \cdot 10^{-3}$ M; *c* — soluții $5 \cdot 10^{-3}$ M

Tot prin metoda variațiilor continue dar utilizînd soluții neechimolare [8] s-a determinat constanta de instabilitate a complexului. În tabelul 2 se dau valorile constantelor de instabilitate K pentru trei concentrații C ale metalului. Valoarea medie obținută pe baza celor trei determinări este de $3{,}45 \cdot 10^{-6}$.

Tabelul 2

CONSTANTE DE INSTABILITATE DETERMINATE PRIN METODA VARIAȚIILOR CONTINUE ÎN SOLUȚII NEECHIMOLARE

C	ρ*	x**	K
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,70	0,64	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
$4 \cdot 10^{-4}$	2,56	0,64	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
$4 \cdot 10^{-4}$	4,28	0,60	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$

* ρ este raportul între concentrația molară a ligandului și cea a metalului.
** x este volumul soluției de ligand pentru care absorbția este maximă.

Pentru soluții conținînd 8 μg Mo(IV)/cm³ s-au stabilit următoarele valori maxime ale raportului Me/Mo(VI) în părți în greutate: Co(II) 500; Mn(II) 400; Ni(II) 75; Cu(II) 30; Cr(VI) 25 și V(IV) 20. Pînă la aceste valori determinarea molibdenului cu izopropilnoradrenalină nu este împiedicată de prezența metalului respectiv.

Wolframul hexavalent interacționează cu reactivul, însă absorbția complexului rezultat este deplasată spre lungimi de undă mai mici față de cel cu molibdenul. Se pot efectua determinări de Mo(VI) în prezența W(VI) pînă la un raport Mo(VI)/W(VI) = = 1/30 dacă se lucrează la 460 nm. La această lungime de undă absorbția compusului cu W(VI), după cum se vede din figura 4, este neglijabilă iar sensibilitatea metodei pentru molibden nu este mult afectată.

Ioni cum sînt cei ai Fe(III), U(VI), Ti(IV), care dau reacții de culoare cu polifenolii, împiedică determinarea.

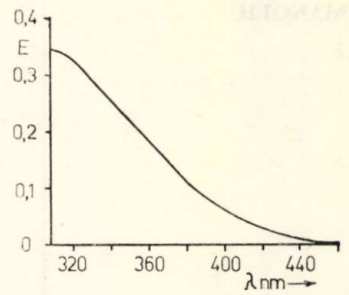


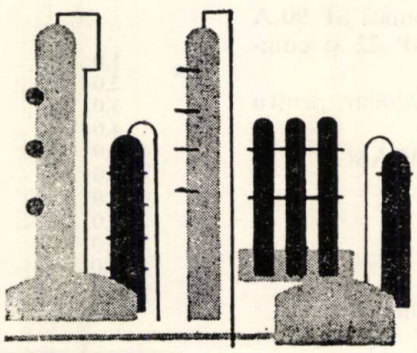
Fig. 4. Spectrul de absorbție al complexului W(VI) — izopropilnoradrenalină, în prezență de $K_2S_2O_5$ și soluție-tampon $CH_3COOH - CH_3COONa$ de pH 5,5; concentrație W(VI) = 8 μg/cm³; concentrație reactiv = 2,4 mg/cm³.

Concluzii

Prin intermediul reacției de culoare dintre Mo(VI) și izopropilnoradrenalină la pH = 5,5, λ = 400 nm și în prezența $K_2S_2O_5$ se pot determina cantități între 0,4 și 20 μg Mo(VI)/cm³. ε_M^{400} este de $4800 \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, raportul Mo(VI)/reactiv = 1/2, iar constanta de instabilitate a complexului format este de $3{,}45 \cdot 10^{-6}$. S-au stabilit condițiile în care se poate efectua determinarea Mo(VI) în prezența Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Cr(VI), V(IV) și W(VI).

Bibliografie

1. Halmekoski, J., Suomen Kem., **36B**, 1963, p. 40.
2. Bevillard, P., Compt. rend., **236**, 1953, p. 711.
3. Popa, Gr., Ciurea, I. C., Lazăr, C. și Lazăr, R., Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat. Chim., **13**, 1964, p. 61.
4. Busev, A. I. și Cijan, F., Zh. Anal. Khim., **16**, 1961, p. 578.
5. Popa, Gr., Dumitrescu, V. și Ciurea, I. C., Rev. Chim. Anal., **1**, 1971, p. 215.
6. Buchwald, H. și Richardson, E., Talanta, **9**, 1962, p. 631.
7. Haight, G. P. și Paragamian, V., Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 642.
8. Job, P., Ann. Chim. **10**, 1928, p. 113.



BĂLAŞA TOMI
CORNELIU MANOLIU

Determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie atomică a zincului depus pe suport de cărbune activ

D.C. 543.42.062 : 546.47

Determination of zinc is excellent applied in the atomic absorbtion. For the Zn dosage, the active carbon is distroyed by calcination, the ash is dissolved in HCl, or by extraction at warm in HCl. In both cases are obtained reproductible results and relative errore is about ± 2—3% for Zn concentrations from 0,2 to 14,0%. The method is very simple and operative.

Determinarea zincului prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, este astăzi răspîndită în cele mai diverse domenii ale activităţii tehnice, industriale şi ştiinţifice [1—27], datorită lipsei interferenţelor şi în general a uşurinţei de determinare prin această metodă.

Totuşi determinarea zincului, în combinaţiile sale, depus pe cărbune activ prin această metodă, nu a fost încă citată în literatura de specialitate.

Necesitatea folosirii acestei determinări derivă din faptul că în industria chimică se utilizează în unele tehnologii catalizatori cu zinc (sub formă de săruri), depus pe cărbune activ.

În această lucrare s-au făcut încercări pentru dozarea zincului depus pe cărbune activ prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, metodă operativă, economică şi prin care se înlătură neajunsurile dozărilor complexometrice unde prezenţa unor metale ce pot proveni din cărbune (ca magneziu şi calciu), pot influenţa negativ dozarea sa. Eliminarea acestor interferenţe se face destul de dificil prin complexare cu cianură de potasiu [28].

Prin spectrofotometrie de absorbţie atomică sînt practic eliminate toate interferenţele metalelor însoţitoare provenite din suportul de cărbune.

Partea experimentală

Aparatura folosită

— Spectrofotometru de absorbţie atomică SP 90 A UNICAM prevăzut cu înregistrator SP 22 şi compresor aer SP 93.
— Arzător pentru absorbţie atomică, liniar, pentru acetilenă-aer.
— Lampă spectrală pentru zinc UNICAM.

Condiţii de lucru

$\lambda = 213{,}9$ nm
deschiderea fantei, 0,4 mm
intensitate curent, lampă Zn, 12 mA
sensibilitate joasă
amplificare, 4
înălţime arzător, 1,2 cm
debit aer, 5 l/min
debit acetilenă, 1 000 cm³/min

Trasarea curbei de calibrare

Pentru a trasa curba de calibrare s-a folosit zinc metalic de puritate spectrală JM 150, dizolvat în cantitatea minimă de HCl 1 : 1. Deoarece metoda este foarte sensibilă pentru zinc, trebuie să se lucreze cu etaloane de concentraţie foarte mică. De regulă se cîntăresc 0,100 g zinc metalic, după dizolvare în acid se aduce cu apă distilată la 1000 cm³. Din această soluţie după omogenizare se face o a doua diluţie de 10 : 100, încît se obţine în final o soluţie de bază cu un conţinut de 0,01 mg Zn/cm³. Din această soluţie se prepară un set de etaloane, adăugînd de la 1 la 10 cm³ în baloane cotate de 100 cm³. După aducere la semn şi omogenizare, se fotometrează în condiţiile de lucru arătate. În tabelul 1 sînt redate datele experimentale obţinute la trasarea curbei de calibrare care este prezentată în figura 1.

Modul de prelucrare a probelor

Probele de cărbune activ împregnate cu zinc, se pot dezagrega în două moduri: prin calcinare (ace-

Tabelul 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU ZINC
(1 cm³ = 0,0102 mg Zn)

Zn, cm³ x	A 100-a y	Rezultate
1,0	3,5	n = 10
2,0	7,0	Σx = 55
3,0	10,5	Σy = 193,5
4,0	14,0	Σx^2 = 378
5,0	18,0	$(\Sigma x)^2$ = 3025
6,0	21,5	Σxy = 1353,0
7,0	24,5	A_1 = 3,82
8,0	28,0	A_0 = 1,68
9,0	31,5	s = 1,06
10,0	35,0	

$y = -1{,}68 + 3{,}82x$

Tabelul 2

REZULTATE COMPARATIVE LA DETERMINAREA ZINCULUI PRIN CALCINAREA PROBEI ŞI PRIN EXTRACŢIA PROBEI CU ACID CLORHIDRIC

Proba	Prin calcinare, Zn %		Prin extracţie, Zn %		Diferenţa
	găsit,	valoarea medie	găsit	valoarea medie	
1	13,20 13,50 13,40	13,37	13,14 13,30	13,22	0,15
2	3,10 3,06	3,08	3,05 3,15	3,10	0,02
3	6,22 6,00	6,11	6,20 6,25	6,22	0,11
4	5,70 5,60	5,65	5,85 5,75	5,80	0,15
5	5,32 5,40	5,36	5,45 5,30	5,37	0,01

tatul de zinc înglobat în capilarele de cărbune nu se pierde), prin extracţie cu acid clorhidric concentrat. Prin primul procedeu se cîntăresc circa 0,2 g probă cu o precizie de ± 0,0002 g şi se calcinează într-un cuptor electric la 650°C timp de circa 10 ore pentru a se îndepărta tot cărbunele. După calcinare, reziduul rămas se dizolvă în acid clorhidric 1 : 1. Se aduce apoi la balon cotat de 100 cm³ cu apă distilată. După omogenizare proba se poate fotometra ca atare în condiţiile de lucru deja arătate sau uneori trebuie diluată corespunzător pentru a se putea încadra în domeniul de concentraţii al curbei de calibrare. Prin al doilea procedeu, proba cîntărită ca mai sus, se extrage timp de 2—3 ore pe o baie de apă cu acid clorhidric 1:1 (10—15 cm³). Se filtrează şi se spală bine, filtratul şi apele de spălare se adună într-un balon cotat de 100 cm³ după care se procedează ca mai sus.

Rezultate

În tabelul 2 sînt redate o serie de determinări experimentale făcute în paralel prin calcinarea probei şi prin extracţia probei. Se poate afirma ca în limita erorilor experimentale admise, determinările sînt identice. Extracţia prezintă avantajul net că este mai simplă, mai rapidă şi permite înlăturarea operaţiei greoaie de ardere a cărbunelui.

În tabelul 3 sînt redate rezultatele obţinute la analiza unei probe de cărbune activ uzat din care s-a recuperat zincul şi s-a determinat conţinutul de zinc rămas. Se observă că pentru o concentraţie de 0,27 g %, eroarea medie relativă procentuală nu depăşeşte valoarea de ± 3,4%.

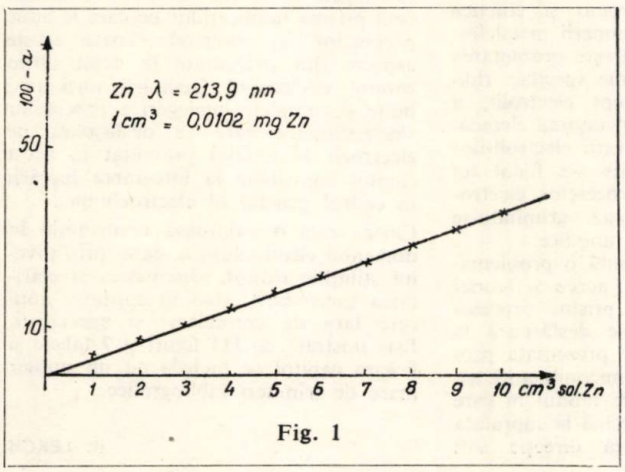


Fig. 1

Tabelul 3

REZULTATELE OBŢINUTE LA 9 DETERMINĂRI DE ZINC LA O PROBĂ DE CĂRBUNE UZAT

Găsit	Valoarea medie	Diferenţa, a	Diferenţa, a^2
0,26		0,011	0,000121
0,27		0,001	0,000001
0,27		0,001	0,000001
0,27		0,001	0,000001
0,26	0,271	0,011	0,000121
0,26		0,011	0,000121
0,27		0,001	0,000001
0,30		0,029	0,000841
0,28		0,009	0,000081

2,44 0,001281

$$s = \sqrt{\frac{0,001281}{9-1}} = 0,0126$$

$$s_m = \frac{0,0126}{\sqrt{9}} = 0,004 \qquad t_8 = 2,306$$

$$E\% = \frac{100 \cdot 0,004 \cdot 2,306}{0,271} = 3,4\%$$

$$R = 0,271 \text{ g Zn\%} \pm 3,4\%$$

Concluzii

S-a elaborat o metodă de dozare a zincului depus pe cărbune activ, folosind fie distrugerea suportului prin calcinare, fie extracţia sărurilor de zinc cu acid clorhidric, după care zincul se determină prin spectrofotometrie de absorbţie atomică.

Determinarea este extrem de simplă, precizia dozărilor fiind destul de bună, erorile medii relative procentuale fiind situate în jurul valorilor de ± 2—3%.

Bibliografie

1. David, D. J. Analyst, **83**, 1958, p. 655.
2. Alan, J. E., Analyst, **86**, 1961, p. 530.
3. Zeeman, P. B., L.R.P. Butler, Appl. Spectry., **16**, 1962, p. 120.
4. Bradfield, E. G., J. Sci. Food Agr. **15**, 1964, p. 469.
5. Bradfield, E. G., Spincu D., J. Sci. Food Agr., **16**, 1965, p. 33.
6. Kahn, H. L., Food Eng., **37**, 1965, p. 105.
7. Mc. Bride C. H., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **48**, 1965, p. 406.
8. Steyn W. J. A., Brandt P. J., J. S. African Chem. Inst., **18**, 1965, p. 92.
9. Pickett E. E., Science Information Exchange, SIE 240243 CI, 1965.
10. Gudzinowica B. J., Luciano V. J., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists **49**, 1966. p. 1.
11. Curthoys, G., Simpson, J. R., Analyst, **91**, 1966, p. 195.
12. Masamura, T., Sugahara, M., Ariyoshi, S., Nippon Noge ikagaku Kaishi **40**, 1966, p. 466.
13. Turner, Jr. W. W., J. Am. Oil Chem. Soc., **44**, 1967, p. 129.
14. Heckman, M., J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **50**, 1967, p. 45.
15. Mc. Bride, C. H., J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **50**, 1967, p. 401.
16. Miller, W. J., Lampp B., Powell, G. W., Salotti, C. A., Blackman, D. M. J. Dairy Sci., **50**, 1967, p. 1404.
17. Honegger, N., Aertztl Lab., 9, 1963, p. 41.
18. Fuwa, K., Pulido, P., Kay R., Vallee, B. L. Anal. Chem., **36**, 1964, p. 2407.
19. Prasad, A. S., Oberleas, D., Halsted, J. A., J. Lab. Clin. Med., **66**, 1965, p. 508.
20. Soremark, R., Science Information Exchange SIE GPE 1965, p. 879.
21. Rousselet, F., Afinidad **22**, 1965, p. 185.
22. Gidley, J. A. F., Janes J. T. Analyst **85**, 1960, p. 249.
23. Nikolaev, G. I., Zh. Analit. Khim., **20**, 1965, p. 445.
24. Mansell, R. E., Emmel, H. W., Mc. Laughlin, E. Appl. Spectry., **20**, 1966, p. 231.
25. * * * Normand Afinidad **22**, 1965, p. 190.
26. Hainski, Z., Roni, S., Omenotto, N., Met. Ital. **58**, 1966, p. 339
27. Ginzburg, V. L., Satarina, G. I., Zavodsk. Lab., **31**, 1965, 249.
28. Rudolf Pribil. Complexometria în chimia analitică. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961, p. 352.

* * *

recenzie

TIBOR ERDEY-GRÚZ: Kinetik der Elektrodenprozesse. **Cinetica proceselor de electrod.** Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta, 1975, 581 p.

Autorul, cunoscut cercetător în domeniul electrochimiei şi unul dintre fondatorii teoriei moderne a proceselor de electrod, prezintă în lucrare principalele probleme teoretice şi aplicative ale electrochimiei, ramură a chimiei fizice care, în ultimele două decenii, a cunoscut o rapidă dezvoltare atît pe plan teoretic, cît şi practic. Sînt redate cunoştinţele de bază ale cineticii proceselor de electrod şi rezultatele studierii mecanismelor unor reacţii electrochimice mai importante, care se desfăşoară în soluţii apoase sau în topituri. Problematica expusă este analizată prin prisma teoriilor actuale indicînd în multe din cazuri direcţiile probabile de dezvoltare ale acestora.

Cunoaşterea unor aspecte mai mult sau mai puţin legate de procesele electrochimice care se desfăşoară pe electrozi interesează astăzi nu numai pe electrochimişti ci şi pe un număr tot mai mare de specialişti din diferite domenii, confruntaţi şi interesaţi în rezolvarea unor aspecte adiacente electrochimiei.

Materialul este împărţit pe 8 capitole. În capitolul I sînt prezentate o serie de elemente generale, principiile de bază ale cineticii electrochimice. Sînt analizate fenomenele care au loc pe electrozi, precum şi influenţa diferiţilor factori asupra acestora, polarizarea şi supratensiunea, acţiunea dublului strat electric asupra cineticii reacţiilor electrochimice. Capitolul se încheie cu o analiză a fenomenelor de adsorbţie pe electrozi. Capitolul II tratează problemele care apar în cazul desfăşurării cu viteză finită a reacţiilor electrochimice, consecinţele teoretice şi practice care decurg din acestea. În capitolul III autorul se ocupă de analiza fenomenelor electrochimice în cazul în care acestea sînt controlate de difuziune. Procesul de difuziune a speciilor electrochimic active spre electrozi este definit matematic şi analizat în contextul factorilor care pot interveni şi modifica desfăşurarea lui. Printre factorii luaţi în discuţie se menţionează acela al acţiunii agitării soluţiei asupra stratului de difuziune cu referiri la cazul utilizării electrodului rotitor inelar.

Capitolul IV analizează particularităţi ale cineticii proceselor care au loc pe electrozi. Sînt prezentate fenomenele care însoţesc procesele electrochimice pe electrozii de hidrogen, oxigen şi clor. De asemenea sînt discutate aspectele caracteristice ale cineticii pentru cazul electrozilor redox, precum şi cinetica dizolvării şi a electrodepunerii metalelor. În capitolul V se urmăreşte prezentarea şi analiza unor probleme specifice ridicate de utilizarea, drept electrolit, a sărurilor topite. După detaşarea elementelor specifice ale structurii electroliţilor ce folosesc săruri topite s-a făcut un studiu amănunţit al proceselor electrochimice pentru acest caz, grupîndu-se în procese catodice şi anodice.

În capitolul VI se prezintă o problematică actuală şi anume aceea a teoriei semiconductorilor prin prisma proceselor de electrod care se desfăşoară la suprafaţa acestora. Sînt prezentate proprietăţiile electrozilor semiconductori, aspecte teoretice legate de modul în care are loc transferul de sarcină la suprafaţa electrodului. Pe această direcţie sînt discutate posibilităţile de transfer prin intermediul electronilor considerînd că aceasta se efectuează prin intermediul ionilor.

În capitolul VII autorul aduce în discuţie problema cineticii formării peliculelor anodice. Aspecte teoretice cu implicaţii practice deosebit de interesante sînt abordate într-un mod original, autorul aducînd o reală contribuţie la elucidarea unor probleme ale acestui domeniu.

Capitolul VIII. O serie de trăsături generale ale electrochimiei cum ar fi, de exemplu, reducerea substanţelor organice pe electrozi, probleme ridicate de aplicaţii directe şi metode strict experimentale, electrozi ion-selectivi, precum şi o serie de aspecte legate de fenomene de polarizare s-au considerat ca nefăcînd obiectul acestei lucrări. Autorul a considerat suficientă prezentarea aspectelor generale legate de aceste fenomene în special prin prisma implicaţiilor pe care le aduc proceselor de electrod. Toate aceste aspecte sînt prezentate în acest ultim capitol cu scopul facilitării unei mai bune şi complete înţelegeri a proceselor electrochimice care se desfăşoară pe electrozi. Materialul prezentat în acest capitol contribuie la integrarea lucrării în cadrul general al electrochimiei.

Cartea este o valoroasă contribuţie în domeniul electrochimiei, care, prin nivelul ştiinţific ridicat, sistematica şi claritatea prezentării, vine în sprijinul unui cerc larg de cercetători şi specialişti. Este ilustrată de 111 figuri şi 7 tabele şi fiecare capitol se încheie cu un număr mare de trimiteri bibliografice.

R. LERCH

RADU BULĂCEANU
POMPILIA DUMITRESCU

Analiza impurităţilor în sticle prin spectrometrie de masă

D.C. 543.42:666.12

The paper presents the analysed trace in various glass specimens, treated with lanthanides oxides, using spark source mass spectrometry. Experimental conditions and the sensitivity of the method are presented.
The traces below 0,05 p.p.m. are determined with approx. 30% reproductibility.

Dezvoltarea tehnologiilor de fabricare a sticlelor optice, a impus punerea la punct a unor metode analitice, care să permită analiza, în special, a urmelor de elemente introduse cu un scop bine determinat în compoziţia sticlelor, pentru a le conferi proprietăţi speciale.

S-au obţinut rezultate bune analitice, folosind metode colorimetrice, spectrometrie de absorbţie atomică, fluorescenţă de raze X [1, 2].

Totuşi, tehnicile menţionate, prezintă dificultăţi privind prelucrarea chimică a materialelor, etapă intermediară esenţială la aceste metode analitice.

Spectrometria de masă cu sursă cu scîntei, este o tehnică analitică dezvoltată mai recent [3, 4, 5] şi care înlătură dezavantajele celorlalte metode.

Ca tehnică de lucru, se utilizează pastilarea probelor de sticlă, fin mojarate, cu pulbere de grafit, argint, şi drept contraelectrod servind un fir de aur [3, 4].

În lucrarea de faţă, autorii au analizat impurităţile unor sticle tratate cu oxizi de pămînturi rare, folosind spectrometria de masă cu sursă cu scîntei.

Modul de lucru

Deoarece probele de sticlă nu pot fi folosite direct ca electrozi, datorită caracteristicilor izolatoare, s-a recurs la metoda amestecării cu pulbere de grafit, pur spectral „Le carbone Lorraine" a cărei sumă de impurităţi este mai mică de 2 p.p.m. Proba şi grafitul de granulaţie 0,03—0,04 mm, s-au amestecat în raport 1:1 în volume şi s-au făcut 2 electrozi, prin pastilare la presiunea de 100 kgf/cm^2.

Aparatura

— spectrometru de masă JMS 01 B(M) cu dublă focalizare;
— microfotometru automat JMD-2C şi calculator JEC-6.

Condiţii experimentale

— frecvenţa pulsului — 1 kHz;
— lăţime puls — 40 μs;
— tensiune accelerare — 25,2 kV;
— domeniu de expunere — $1 \cdot 10^{-13}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ coulombi;
— presiunea în analizor a fost menţinută sub $3 \cdot 10^{-8}$ torri;
— timp de expunere — 30—40 min;
— plăci — Ilford Q 2.

Rezultate şi interpretări

Prelucrarea datelor s-a făcut automat, cu microfotometru cuplat cu un calculator electronic, pe baza unui program special, pentru spectrometria de masă anorganică.

Sticla cu pulberea de grafit produce multe linii intense, corespunzătoare ionilor complecşi, acoperind un domeniu de masă larg şi făcînd dificilă identificarea unor elemente. De asemenea, apar linii corespunzătoare ionilor de carbon şi siliciu, multiplu încărcaţi.

În tabelul 1 sînt incluse elementele care au prezentat dificultăţi în identificare.

Pentru verificarea rezultatelor obţinute la elementele menţionate în tabelul 1 s-au făcut determinări şi prin alte metode. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Din tabel, se constată o bună concordanţă a rezultatelor obţinute. Impurităţile determinate în cîteva tipuri de sticle, sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 1

ELEMENTE INTERFERENTE

Nr. crt.	m/e	Ioni	Ioni, care interferează
1	24	^{24}Mg	$^{12}C_2$
2	25	^{25}Mg	—
3	26	^{26}Mg	$^{13}C_2$
4	28	^{28}Si	—
5	40	^{40}Ca	$^{28}Si\ ^{12}C$
6	54	^{54}Fe	$^{30}Si\ ^{12}C_2$
7	55	^{55}Mn	—
8	56	^{56}Fe	$^{28}Si_2$
9	57	^{57}Fe	—
10	58	^{58}Fe	$^{58}Ni,\ ^{29}Si_2$
11	60	^{60}Ni	$^{28}SiO_2\ ^{12}C_5$

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE PRIN TREI METODE ANALITICE (p.p.m.)

Nr. crt.	Probă-element	1			2			3		
		emisie	abs. atom.	sp. de masă	emisie	abs. atom.	sp. de masă	emisie	abs. atom.	sp. de masă
1	Mg	~ 50	80	92	10—50	15	10	500	238	250
2	Ca	100—500	420	480	500	870	840	100—500	350	370
3	Cr	100—500	400	360	<5	<5	2	10—50	10	12
4	Mn	<5	5	6	<5	5	1	5	<5	3
5	Fe	100—500	360	320	~ 50	50	55	~ 100	84	97
6	Co	<5	<5	1	10—50	10	16	<5	<5	2
7	Ni	<5	<5	<1	~10	17	19	<5	<5	3
8	Cu	10—50	48	60	50—100	50	54	100—500	122	116

Tabelul 3

IMPURITĂȚI ANALIZATE ÎN DIFERITE STICLE (p.p.m.)

Nr. crt.	Probă-element	1	2	3	4	5
1	Mg	120	210	250	80	210
2	Al	1020	257	1970	70	31
3	P	4	3	6	8	2,5
4	S	11	19	21	41	1,3
5	Cl	9	5	15	2	25
6	Ca	840	580	370	420	130
7	Sc	32	56	17	3	11
8	Ti	7	11	84	10	2
9	V	1	1	7	4	1
10	Cr	2	2	12	360	6
11	Mn	1	2	3	6	5
12	Fe	55	89	97	320	250
13	Cu	54	51	116	60	20
14	Co	16	2	2	1	10
15	Ni	19	4	3	0,1	17
16	Zr	8	0,12	0,11	0,12	0,3
17	Y	2	1,8	0,1	<0,1	0,4
18	Nb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
19	Mo	<0,1	0,11	<0,1	<0,1	<0,1
20	Cd	1	1,2	1,5	2	5,9
21	In	3	1,5	3,0	<0,1	3,0
22	Sn	5	4,8	8,0	16	4
23	Sb	102	2,5	11	170	6 7
24	Pb	337	170	180	—	—
25	Bi	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Pentru calcularea concentrațiilor impurităților menționate, s-a folosit ca standard intern, elementul fier (al cărui coeficient de sensibilitate s-a considerat 1) determinat prin metoda colorimetrică.

Deoarece, diferite sorturi de sticle au fost tratate cu oxizi de pămînturi rare (în general Nd_2O_3 — cu un anumit grad de puritate) s-au analizat și microcantitățile de elemente de pămînturi rare existente. Tabelul 4 prezintă astfel de rezultate.

Elementele de pămînturi rare s-au calculat folosind ca standard intern oxidul de neodim, determinat prin fluorescență de raze X. Coeficienții de sensibilitate relativă aplicați, au fost stabiliți într-o lucrare anterioară [6].

Tabelul 4

DIFERITE PROBE DE STICLE TRATATE CU OXIZI DE PĂMÎNTURI RARE (p.p.m.)

Nr. crt.	Probă-element	Sticlă românească			Sticlă japoneză	Sticlă optică
		1	2	3		
1	Y	0,1	0,15	0,1	1,8	1,0
2	La	6,0	60,0	3,0	11,0	11,0
3	Ce	0,1	120,0	2,0	17,0	122,0
4	Pr	10,0	0,1	0,1	34,0	10,0
5	Nd	2480,0	132,0	5,0	1340,0	340,0
6	Sm	16,0	94,0	<0,01	86,0	20,0
7	Eu	43,0	80,0	<0,01	140,0	35,0
8	Gd	118,0	630,0	<0,01	0,1	3,0
9	Tb	11,0	100,0	<0,01	<0,01	6,0
10	Dy	17,0	85,0	<0,01	<0,01	10,0
11	Ho	4,0	16,0	<0,01	<0,01	2,0
12	Er	7,0	10,0	<0,01	<0,01	24,0
13	Tm	0,1	0,1	<0,01	<0,01	2,0
14	Yb	0,9	32,0	<0,01	<0,01	11,0
15	Lu	0,12	11,0	<0,01	<0,01	0,1

Concluzii

Folosirea spectrometriei de masă cu sursă cu scîntei la analizarea microcantităților de elemente introduse deliberat în compoziția unor sticle cu destinații speciale, incluzînd elemente de pămînturi rare, conduce la rezultate satisfăcătoare, atît din punct de vedere al reproductibilității, cît și al sensibilității. Se pot determina concentrații de elemente pînă la nivelul de 0,01 p.p.m., reproductibilitatea fiind de circa 30%.

Avantajele metodei constau în expunerea directă, fără o prelucrare chimică a probei, nivelul ridicat de sensibilitate obținut și relativa rapiditate de executare.

Bibliografie

1. Shigehisa Konno, Atsuski Magashima Japan analyst, 1965 **14, (12),** 1093—1100.
2. **Fuller,** C. W., Himsworth, G., și Whitehear, J., Analyst, **1971, 96,** p. 177—185
3. **Ikeda,** Y. și Umayahara, A., Twentieth anual Conference on Mass Spectrometry (ASMS) 4 iunie 1972.
4. German, B., și Scaplehorn, A. W. J. forens. Sci. Soc. **12,** nr. 2, 1972, p. 367.
5. **Barnes,** I. L., Garner, E. L. și Gramlich, J. W. Analyt. Chem. **1973, 45,** nr. 6, 1973, p. 880
6. **Bulăceanu, R. și** Dumitrescu, P. Rev. Chim **27,** nr. 7. 1976, p. 606.

VIORICA NISTREANU

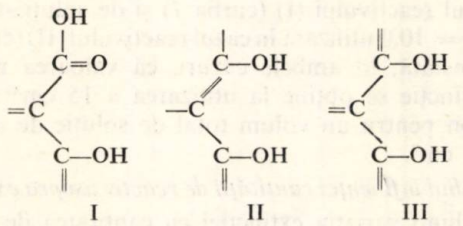
Studiul spectrofotometric al reacției Be(II) cu doi derivați azosalicilici

D.C. 543.42.062:546.45

By studying the functional analytical groups for Be(II), the author suggested as reagents for the spectrophotometric determination of Be(II) two azosalicylic reagents, namely the diphenil — 4-azosalicylic — 4'-azochromotropic acid (I) and diphenil-3,3'-methyl — 4-azosalicylic-4'-azochromotropic acid (II). Both reagents allow to determine spectrophotometrically the Be(II) as a function of the working condition between the limits 0,1—3,8 μg Be(II)/cm³ for the reagent (I) and 0,03—0,70μg Be(II)/cm³ for the reagent (II). The optimum working conditions and the stoichiometric ratio which in the case of both reagents is Be : R = 1:1 are shown. The determination of Be(II) has also been studied in the presence of Al, Co, Ni, Fe, Cu and a very good selectivity has been found with both reagents.

Din literatura de specialitate, s-a constatat că Be(II) poate fi determinat spectrofotometric cu numeroși reactivi organici, dintre care o importanță deosebită se acordă coloranților azoici [1—18].

Kuzneţov [2] a arătat că există un număr mare de grupări analitice funcționale pentru Be(II) dintre care fac parte și următoarele:



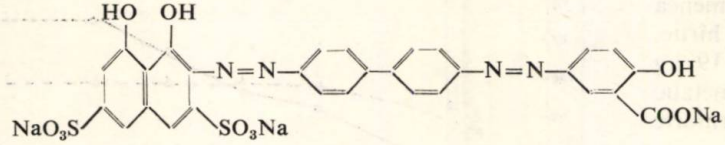
I II III

Aceste grupări sînt conținute de acidul salicilic și derivații săi, care reacționează cu Be(II), formînd combinații complexe stabile cu maximul de absorbție în domeniul ultraviolet [5].

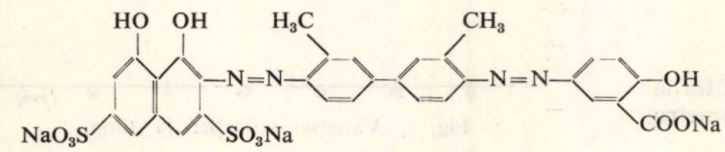
Azoderivații acidului salicilic formează însă combinații complexe colorate cu Be(II) cu maximul de absorbție în domeniul vizibil, cu sensibilități și selectivități foarte bune [10, 13—15, 17, 18].

Pornind de la aceste considerente au fost sintetizați doi reactivi organici azosalicilici și anume:

— sarea de sodiu a acidului difenil-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (I):



— sarea de sodiu a acidului difenil — 3,3'-metil-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (II):



În lucrarea de față este studiată reacția Be(II) cu acești doi coloranți bis-azoici.

Reactivii

1. Sarea de sodiu a acidului difenil-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (reactivul I) a fost sintetizată prin cuplarea benzidinei tetraazotate cu acid salicilic și acid cromotropic. Diazotarea benzidinei s-a făcut la o temperatură de 0—5°C în mediu de HCl cu $NaNO_2$. S-a obținut o soluție galbenă de sare de diazoniu, care neutralizată cu Na_2CO_3 s-a introdus sub agitare continuă peste o soluție alcalină de acid salicilic în proporție de 1 : 1. A precipitat un compus de culoare cărămizie, care a fost cuplat în continuare cu acid cromotropic.

După salifiere precipită un compus de culoare roșu-brun, care este filtrat și uscat la o temperatură de 60°C, purificîndu-se prin recristalizare din amestec alcool etilic: apă în proporție de 1 : 1. Puritatea lui s-a determinat prin analiză elementară și cromatografie pe hîrtie.

2. Sarea de sodiu a acidului difenil-3,3'-metil-4-azosalicilic-4'-azocromotropic (reactivul II) a fost sintetizată prin cuplarea *o*-toluidinei tetraazotate cu acid salicilic și acid cromotropic.

Diazotarea *o*-toluidinei s-a făcut la o temperatură de 0 — 5°C cu $NaNO_2$ în mediu de HCl. S-a obținut o soluție brună de sare de diazoniu, care neutralizată cu Na_2CO_3 s-a introdus sub agitare continuă peste o soluție slab alclainâ de acid salicilic în proporție de 1 : 1.

În suspensia obținută s-a introdus sub agitare energică la o temperatură de 0 — 5°C o soluție echimoleculară, slab alcalină de acid cromotropic și s-a menținut sub agitare circa 2 ore, obținîndu-se un precipitat de culoare brună care a fost filtrat, uscat și apoi purificat prin recristalizare din amestec alcool etilic: apă, ca și în cazul reactivului (I).

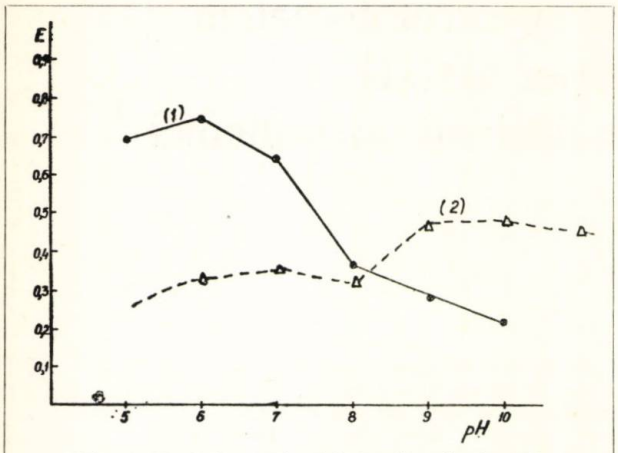


Fig. 1. Variaţia extincţiei în funcţie de *p*H

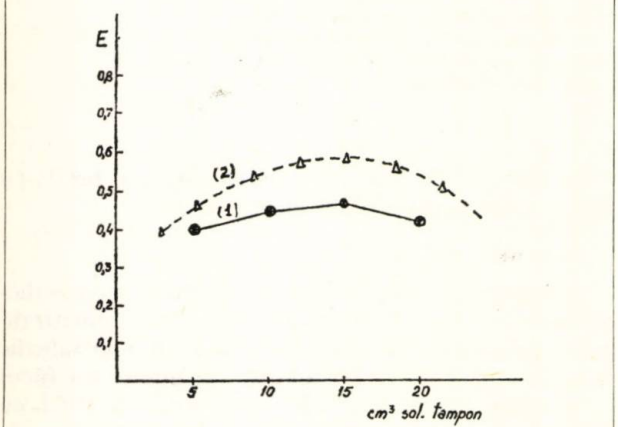


Fig. 2. Variaţia extincţiei cu cantitatea de soluţie-tampon

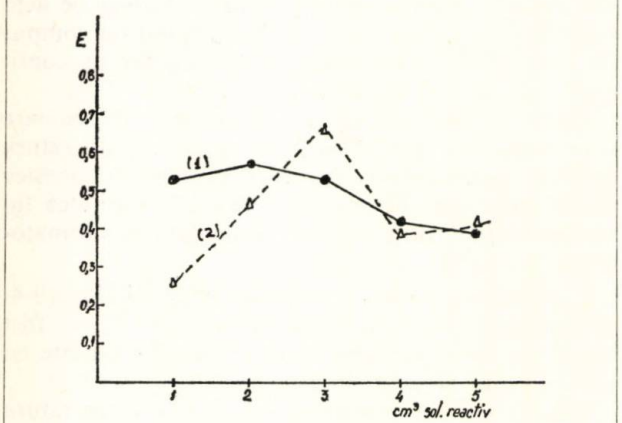


Fig. 3. Variaţia extincţiei cu cantitatea de reactiv.

Puritatea reactivului a fost determinată de asemenea prin analiză elementară şi cromatografie pe hîrtie.

3. Soluţia de $BeCl_2$ cu un conţinut de 18 şi 19 μg Be(II)/cm³ obţinută prin dizolvarea beriliului metalic spectral pur „Johnson Matthey" în acid clorhidric concentrat.

4. Soluţii-tampon cu *p*H-uri cuprinse între 4—12 obţinute cu diferite amestecuri-tampon.

5. Soluţie de complexon III 0,01 M.

Aparatura

Atît spectrele de absorbţie, cît şi măsurătorile extincţiilor au fost efectuate cu un spectrofotometru V.S.U.-2.G. cu cuve de 1 cm.

Modul de lucru

Soluţiile de lucru au fost preparate în baloane cotate de 25 cm³ în care s-au pipetat cantităţi cuprinse între:

— 1—3 cm³ soluţie de clorură de beriliu cu un conţinut de 19 μg Be(II)/cm³ în cazul reactivului (I);

— 0,1—1,0 cm³ soluţie de clorură de beriliu cu un conţinut de 18 μg Be(II)/cm³ în cazul reactivului (II);

— 1—10 cm³ soluţie de reactiv (I) 0,1%;

— 1—5 cm³ soluţie de reactiv (II) 0,1%;

— 5—20 cm³ soluţie tampon cu diferite *p*H-uri.

În acest fel au putut fi stabilite condiţiile optime de lucru.

Stabilirea pH-ului optim de lucru

Folosind soluţii-tampon cu *p*H-uri cuprinse între 4—12 obţinute cu diferite amestecuri-tampon s-au putut trage următoarele concluzii:

— *p*H-ul optim pentru determinarea spectrofotometrică a Be(II) cu reactivul (I) este egal cu 6,0 obţinut cu un amestec-tampon acid acetic-— hidroxid de sodiu (curba *1*).

— *p*H-ul optim pentru determinarea Be(II) cu reactivul (II) este egal cu 10 obţinut cu un amestec-tampon glicocol—hidroxid de sodiu (curba *2*). Acest lucru reiese clar din figura 1 în care este reprezentată grafic variaţia extincţiei în funcţie de *p*H.

Stabilirea influenţei cantităţii de soluţie-tampon asupra extincţiei

În figura 2 sînt reprezentate grafic variaţia extincţiei cu cantitatea de soluţie-tampon cu *p*H = 6,0 utilizată în cazul reactivului (I) (curba *1*) şi de soluţie-tampon cu *p*H = 10,0 utilizată în cazul reactivului (II) (curba *2*). Se constată, în ambele cazuri, că valoarea maximă de extincţie se obţine la utilizarea a 15 cm³ soluţie-tampon pentru un volum total de soluţie de analizat de 25 cm³.

Studiul influenţei cantităţii de reactiv asupra extincţiei

Studiind variaţia extincţiei cu cantitatea de reactiv de concentraţie 0,1%, se constată că extincţia este maximă la utilizarea a 2 cm³ soluţie de reactiv (I) şi a 3 cm³ soluţie de reactiv (II) după cum reiese şi din figura 3.

Studiul variaţiei extincţiei în timp

Studiindu-se variaţia extincţiei în timp, după cum reiese din figura 4 se constată că pentru reactivul (I)

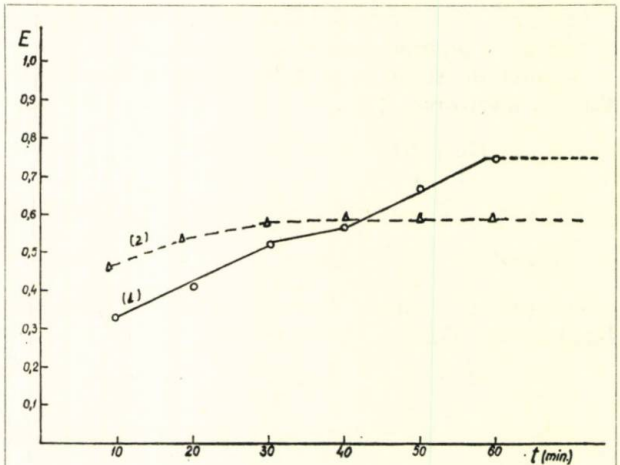


Fig. 4. Variaţia extincţiei în timp.

(curba *1*) extincția se stabilizează după 60 minute, iar pentru reactivul (II) (curba *2*) după 30 minute. În ambele cazuri extincția odată stabilizată este stabilă aproximativ 24 ore. Pentru micșorarea timpului de reacție, probele pot fi încălzite timp de 5 minute pe o baie de apă la o temperatură de 60°C, după răcire la mediul ambiant extincția este maximă putînd fi măsurată fără a aduce erori în analiză.

Studiul variației extincției în funcție de lungimea de undă

În figura 5 sînt date spectrele de absorbție ale reactivului (I) și (II), și ale compușilor cu Be(II). Din examinarea spectrelor reactivului (I) și ale compusului său cu Be(II) (curbele *1* și *1'*) se constată că reactivul are maximul de absorbție la $\lambda = 400$ nm, iar compusul are două maxime de absorbție la $\lambda =$ $= 400$ nm și la $\lambda = 545$ nm. Deoarece maximul de absorbție al compusului de la $\lambda = 400$ nm coincide cu cel al reactivului, s-a considerat că cea mai indicată lungime de undă pentru determinarea Be(II) cu reactivul (I) este $\lambda = 545$ nm, la care compusul are un maxim, în timp ce reactivul are o absorbție mică. În acest fel, deplasarea maximului de absorbție al compusului față de cel al reactivului este de 145 nm, suficientă pentru ca Be(II) să poată fi determinat spectrofotometric în bune condiții cu reactivul (I). În cazul spectrelor de absorbție ale reactivului (II) și ale compusului său cu Be(II) (curbele *2* și *2'*) se constată că maximul de absorbție al compusului este la $\lambda = 560$ nm, iar al reactivului (II) la $\lambda = 470$ nm. Se observă o deplasare de 90 nm a maximului de absorbție al compusului față de cel al reactivului, deplasare suficientă pentru determinarea spectrofotometrică a Be(II) cu reactivul (II).

Studiul variației extincției în funcție de cantitatea de Be(II)

În figura 6 este reprezentată grafic variația extincției compusului format de Be(II) cu reactivul (I) în funcție de cantitatea de Be(II) conținută în probă. Se observă că există o dependență lineară, respectîndu-se legea Bouguer-Lambert-Beer, metoda permițînd determinarea beriliului între limitele 0,1—3,8 μg Be(II)/cm³. Coeficientul molar de extincție are valoarea $\varepsilon = 2{,}15 \times$ $\times 10^3$. Pentru reactivul (II) (figura 7) de asemenea există o dependență lineară a extincției în funcție de concentrația beriliului din probă, permițînd determinarea Be(II) cu acest reactiv între limitele

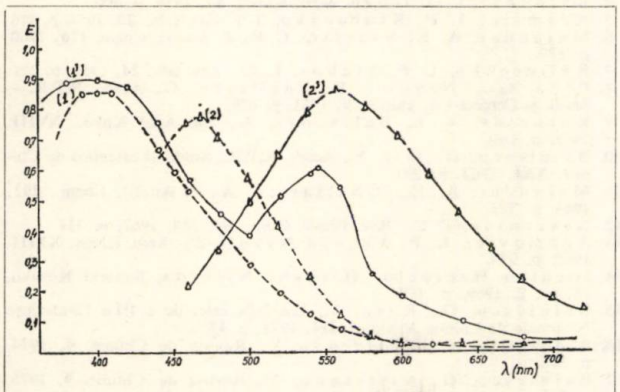


Fig. 5. Spectrele de absorbție:
— — — reactiv —— compus

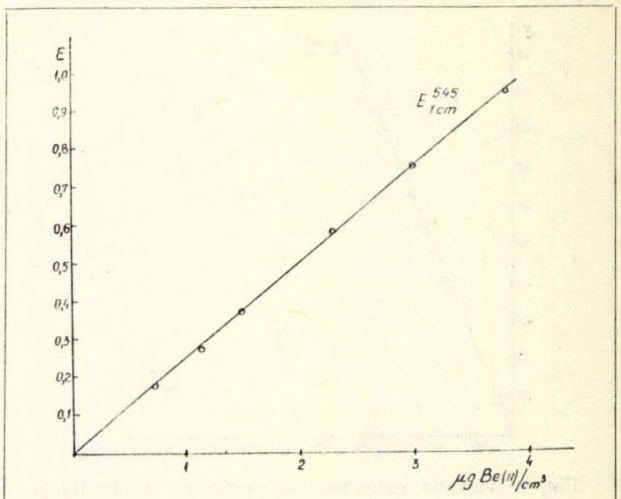


Fig. 6. Variația extincției cu cantitatea de Be(II) la utlilizarea reactivului (I).

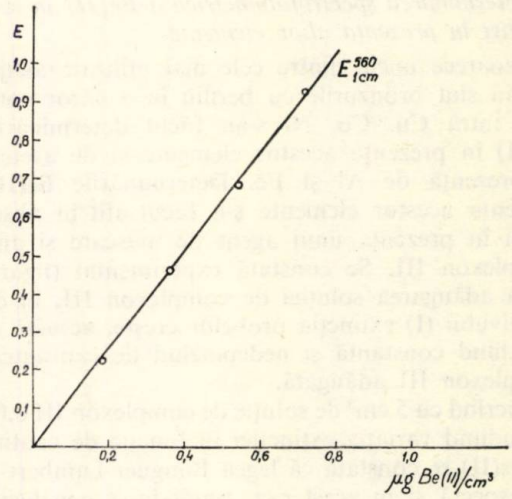


Fig. 7. Variația extincției cu cantitatea de Be(II) la utilizarea reactivului (II).

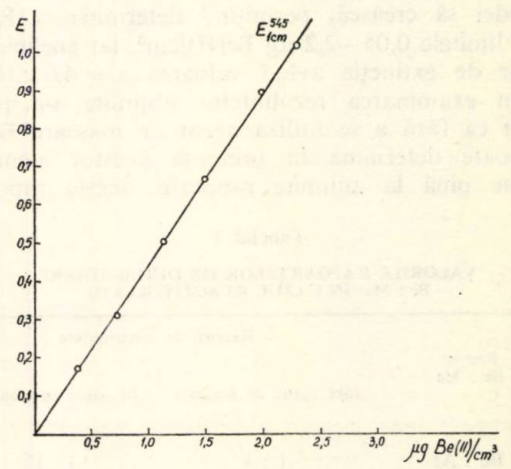


Fig. 8. Variația extincției cu cantitatea de Be(II) la utilizarea reactivului (I) în prezență de complexon III.

0,03—0,70 μg Be(II)/cm³. Coeficientul molar de extincție este în acest caz egal cu $\varepsilon = 1{,}1 \times 10^4$. Totodată se observă că sensibilitatea este mult mai bună în cazul determinării Be(II) cu reactivul (II) decît cu reactivul (I).

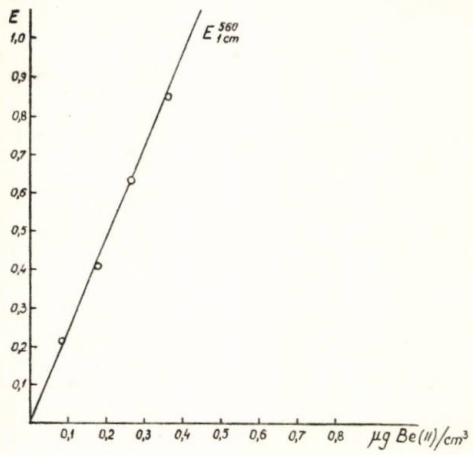


Fig. 9. Variaţia extincţiei cu cantitatea de Be(II) la utilizarea reactivului (II) în prezenţă de complexon III.

Determinarea spectrofotometrică a Be(II) în cei doi reactivi în prezenţa altor elemente

Deoarece unele dintre cele mai utilizate aliaje de beriliu sînt bronzurile cu beriliu în a căror compoziţie intră Cu, Co, Ni s-au făcut determinări ale Be(II) în prezenţa acestor elemente şi de asemenea în prezenţă de Al şi Fe. Determinările Be(II) în prezenţa acestor elemente s-a făcut atît în absenţa, cît şi în prezenţa unui agent de mascare şi anume complexon III. Se constată experimental (figura 8) că la adăugarea soluţiei de complexon III, în cazul reactivului (I) extincţia probelor creşte, această creştere fiind constantă şi nedepinzînd de cantitatea de complexon III adăugată.

Lucrînd cu 5 cm³ de soluţie de complexon III 0,01 M şi studiind variaţia extincţiei în funcţie de cantitatea de Be(II) se constată că legea Bouguer-Lambert-Beer se respectă şi în acest caz, trăgîndu-se concluzia că între Be(II), reactivul (I) şi complexon III se formează un compus triplu, ceea ce face ca sensibilitatea metodei să crească, permiţînd determinarea Be(II) între limitele 0,05—2,2 μg Be(II)/cm³, iar coeficientul molar de extincţie avînd valoarea $\varepsilon = 4{,}0 \times 10^3$.

Din examinarea rezultatelor obţinute s-a putut vedea că fără a se utiliza agent de mascare Be(II) se poate determina în prezenţa acestor elemente străine pînă la anumite rapoarte, aceste rapoarte

Tabelul 1

VALORILE RAPOARTELOR DE DETERMINARE Be : Me ÎN CAZUL REACTIVULUI (I)

Raport Be : Me	Raport de determinare	
	fără agent de mascare	cu agent de mascare
Be : Al	1 : 3	1 : 15
Be : Fe	1 : 4,5	1 : 35
Be : Co	1 : 6	1 : 80
Be : Ni	1 : 60	1 : 150
Be : Cu	1 : 6	1 : 100

căpătînd valori mult mai mari la utilizarea complexonului III. Rapoartele pînă la care Be(II) poate fi determinat fără erori atît în absenţa, cît şi în prezenţa agentului de mascare sînt date în tabelul 1.

Determinarea Be(II) cu reactivul (II) în prezenţa Cu, Co, Fe, Ni, Al de asemenea s-a făcut atît în absenţa, cît şi în prezenţa complexonului III ca agent de mascare.

La adăugarea soluţiei de complexon III s-a observat o creştere a extincţiei, la fel ca şi în cazul precedent. Deoarece variaţia extincţiei cu cantitatea de Be(II) rămîne lineară şi în prezenţă de complexon III, după cum se vede din figura 9, se poate trage concluzia că între Be(II), reactivul (II) şi complexon III se formează un compus triplu, satisfăcîndu-se în acest fel tetracoordinaţia Be(II). Sensibilitatea metodei creşte permiţînd determinarea Be(II) între limitele 0,01—0,35 μg Be(II)/cm³, iar coeficientul molar de extincţie este $\varepsilon = 2{,}1 \times 10^4$.

Examinînd şi în acest caz rezultatele obţinute la determinarea Be(II) în prezenţa unor elemente străine atît în absenţa, cît şi în prezenţa complexonului III ca agent de mascare s-au determinat rapoartele Be: element străin pînă la care Be(II) poate fi determinat fără erori. Aceste rapoarte sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE RAPOARTELOR DE DETERMINARE Be : Me ÎN CAZUL REACTIVULUI (II)

Raport Be : Me	Raport de determinare	
	fără agent de mascare	cu agent de mascare
Be : Al	1 : 3	1 : 15
Be : Fe	1 : 11	1 : 60
Be : Co	1 : 11	1 : 45
Be : Ni	1 : 55,5	1 : 105
Be : Cu	1 : 6	1 : 50

Determinarea raportului stoichiometric şi a constantei de instabilitate

Pentru determinarea raportului stoichiometric şi a constantei de instabilitate s-a folosit metoda variaţiilor continue a lui J o b [19].

În cazul ambilor reactivi, s-a găsit raportul de combinare Be : R = 1 : 1.

Constantele de instabilitate au o valoare medie, la utilizarea reactivului (I) egală cu $4{,}72 \times 10^{-4}$ iar la utilizarea reactivului (II) egală cu $0{,}72 \times 10^{-4}$, ceea ce indică o stabilitate medie a celor 2 compuşi formaţi.

Bibliografie

1. Sirass, W., Osborn, G. H., J. Soc. Chem. Ind., **63**, 1944, p. 249.
2. Kuznețov, V. I., Zh. Anal. Khim., **X**, 1955, p. 276.
3. Lukin, A., Zavarihina, G. B., Zh. Anal. Khim. **XI**, 1956, p. 393.
4. Karanovici, G. G., Zh. Anal. Khim., **XI**, 1956, p. 400.
5. Adamaici, L. P., Krabsenko, T. I., Zav. lab., **23**, 1957, p. 416.
6. Majundar, A. K, Svariar, C. P., Z. Analyt. Chem. **176**, 1960, p. 170.
7. Kalincenko, L. P., Stahov. I. R., Zav. lab., **24**, 1958, p. 221.
8. Popa, Gr., Negoiu. D., Vasilescu, C., Acad. R.P.R. — Studii şi Cercetări de chimie, **9**, 1961, p. 629.
9. Kuznețov, V. I., Balsacova, L., Zh. Anal Khim., **XVIII**, 1963, p. 160.
10. Baiulescu, G., Ilie, V., Acad. R.P.R., Studii şi cercetări de Chimie, **XXI**, 1963, p. 291.
11. Majundar, A. K., Chattarjee, A., Z. Analyt. Chem., **202**, 1964, p. 323.
12. Neverovschi, E., Rev. Brasil. Quin., **63**, 384, 1967, p. 331
13. Adamovici, L. P., Vu van Nyan, — Zh. Anal. Khim., **XXIII**, 1968, p. 994.
14. Ioshizo Haciuchi, Hiroshi Nishida, Bunseki Kagaku, **18**, nr. 2, 1969, p. 180.
15. Baiulescu, G., Rusu, V., Lucrările celei de a III-a Conferinţe Naţionale de Chimie Analitică. **III**, 1971, p. 47.
16. Baiulescu, G., Nistreanu, V., Revista de Chimie, **4**, 1974, p. 316.
17. Baiulescu, G., Nistreanu, V., Revista de Chimie, **9**, 1975, p. 764.
18. Nistreanu, V., Revista de Chimie, sub tipar.
19. Job, P., An. Chim., **10**, 1928, p. 113.

ECATERINA SZÖCS
STEFAN SZÖCS

Determinarea fotocolorimetrică a Si, P, Cr, Ni și Mo din oțeluri și fonte dintr-o singură soluție de bază

D.C. 543.41:546.28:546.18:546.76

The method allows to determine five elements, namely silicium, phosphorus, chrome, nickel and molybdenum in a single basic solution from cast irons and low- and medium-alloy steels by the oxidating sulphuric dissolution of the sample and by taking the aliquot part for each element of the basic solution. As colour reagents there have been used ammonium molybdate + ascorbic acid for silicium and phosphorus, diphenyl carbazide for chrome, dimethylglioxime for nickel and potassium sulphocyanide + stannous chloride for molybdenum. The method allows to determine the following element contents: silicium 1.0—5%, phosphorus 0.01—1%, chrome 0.01—5% nickel 0.01—15% and molybdenum 0.01—4%.

În laboratoarele uzinale la analizele de serie se folosesc tot mai mult metodele colorimetrice.

Aceste metode pe lîngă sensibilitate și exactitate au și avantajul că sînt mai rapide decît metodele gravimetrice și volumetrice. Consumul mai redus de reactivi este un alt imperativ ce pledează în favoarea metodelor colorimetrice. Însemnătatea lor este deosebită, pentru laboratoarele care nu posedă cuantovac sau alte aparate, pentru analiză rapidă, la analiza șarjelor de la furnale, de la cuptoare cu inducție, la recepția materialelor intrate în uzină sau în secție în vederea stocării lor etc.

În practica analizelor rapide alături de precizia analizei o mare însemnătate o are timpul afectat pregătirii probei și timpul afectat analizei propriuzise. Datorită faptului că, luarea strunjiturii la strung este de durată, se recomandă ca pentru o analiză rapidă proba să se ia nu sub formă de epruvetă ci sub forma unei plăci subțire în cochilie, care imediat după scoatere și răcire în apă se poate sfîrîma cu un ciocan pneumatic. Astfel se obține într-un timp scurt o cantitate de probă mărunțită de 4—5 g. O asemenea cantitate de probă reclamă metode de analiză cu cantități mici de materiale.

Reducerea cantității cîntărite pe un element de analizat oferă posibilitatea efectuării analizei cît mai complete a materialului din aceeași cantitate de probă inițială.

Din unele materiale (oțeluri aliate etc.) luarea probei pentru analiză este anevoioasă și cantitatea de strunjitură obținută este și în funcție de timp, caz în care reducerea cantității de șpan necesar la analize este binevenită.

Majoritatea metodelor de analiză descrise în literatura de specialitate tratează fiecare element în parte [1, 3, 4, 5] cîntărind separat, pentru fiecare element cantități între 0,5÷2 g și dizolvînd separat fiecare în dizolvanții respectivi. Alături de consum mai mare de reactivi și manoperă, la obținerea soluțiilor de bază, aceste metode reclamă cantități mai mari de probă, pentru analiză.

Conform datelor din literatură [2] se folosește o singură cîntărire, pentru determinarea a patru elemente: siliciu 0,2—4%, fosfor 0,01÷1%; crom 0,02÷0,5%; nichel 0,05÷1%.

Molibdenul nu se poate determina din soluția de bază.

Metoda de analiză descrisă permite determinarea a cinci elemente: fosfor, crom, nichel și molibden dintr-o singură soluție de bază, prin metoda fotocolorimetrică în limita de concentrații mai mari decît cele indicate de Volke [2], lucrînd cu cantități mici de probă: 0,1÷0,2 g.

Durata totală a analizei este 40—60 min.

Principiul metodei

Prin dizolvarea probei în mediu sulfuric și oxidare cu acid azotic și permanganat de potasiu toate elementele trec în soluție cu valență superioară. Astfel: siliciul în Si^{+4}, fosforul în P^{+5}, cromul în Cr^{+6}, nichelul în Ni^{+2}, molibdenul în Mo^{+6}. După reacția de culoare soluțiile obținute se fotometrează față de apă distilată sau soluție de referință.

Siliciu

Prin dizolvarea probei în acid sulfuric siliciul trece în soluție și hidrolizează în acid silicic. Acidul silicomolibdenic format din acidul silicic și molibdat de amoniu se reduce cu acid ascorbic la complexul colorat în albastru.

La aciditatea soluției sub 0,1 N H_2SO_4 interferența fosforului este exclusă [6]. Totuși se adaugă acid oxalic mai mult pentru corectarea acidității necesare la reacția de reducere.

Fosfor

Prin oxidarea probei cu acid azotic și permanganat de potasiu fosforul se oxidează la P^{+5}, care cu molib-

dat de amoniu formează acid fosfomolibdenic şi cu acid ascorbic se reduce la complexul colorat în albastru.

La aciditatea soluţiei 0,3—0,5 N nu interferă nici siliciul şi nici celelalte elemente.

Nichel

Ni^{+2} în prezenţa persulfatului de amoniu cu dimetilglioximă formează complexul colorat în roşu al nicheldimetilglioximei solubil în mediu alcalin. Interferenţa fierului se elimină prin complexare cu acid tartric.

Molibden

În soluţia obţinută la dizolvarea materialului de analizat, molibdenul hexavalent se reduce cu clorura stanoasă la molibden pentavalent, care cu ionul sulfocian formează un complex de culoare roşie-portocalie. Interferenţa fierului III se elimină prin reducerea lui la Fe II cu clorura stanoasă.

Crom

Prin oxidare cromul trece în soluţie sub formă de crom hexavalent, care cu difenil carbazidă formează un complex de culoare roşie-violetă.

Fierul se elimină prin precipitare cu carbonat de sodiu, iar wolframul nu precipită nici chiar la 18%, evitînd concentrarea soluţiei şi nici nu interferă.

Reactivii:

— acid sulfuric diluat, H_2SO_4 1 : 9 ;
— acid sulfuric diluat, H_2SO_4 1 : 4 ;
— acid azotic concentrat, $\rho = 1{,}4$;
— permanganat de potasiu, soluţie 1% ;
— molibdat de amoniu, soluţie 5%. Săptămînal se prepară soluţie proaspătă;
— acid oxalic, soluţie 5%;
— acid ascorbic, soluţie 2%. Săptămînal se prepară soluţie proaspătă;
— difenil carbazidă, soluţie 1% în acetonă. Se prepară soluţie proaspătă la 3 zile;
— hidroxid de potasiu, soluţie 20%;
— dimetilglioximă soluţie 1%, în soluţie de hidroxid de potasiu de 5%;
—acid tartric, soluţie 20%:
— persulfat de amoniu, soluţie 3%;
— sulfocianură de potasiu, soluţie 12,5%;
— clorură stanoasă; se dizolvă 250 g clorură stanoasă în 200 ml acid clorhidric concentrat şi după dizolvare se diluează la 1000 ml;
— carbonat de sodiu, soluţie saturată.

Modul de lucru

Pregătirea soluţiei de bază:

Se cîntăresc 0,1÷0,2 g material în funcţie de concentraţia elementelor şi se dizolvă într-un pahar de 100 ml cu 25 ml, H_2SO_4 1 : 9. După dizolvare se diluează cu circa 20 ml apă distilată caldă şi se oxidează cu acid azotic picătură cu picătură pînă la încetarea efervescenţei. Se fierbe 1—2 min pentru îndepărtarea excesului de acid azotic. Se adaugă 3 ml soluţie de permanganat de potasiu 1%, se fierbe pînă la descompunerea excesului de permanganat de potasiu şi apare coloraţia brună a bioxidului de mangan.

Soluţia se răceşte şi se toarnă cantitativ într-un balon cotat de 100÷500 ml. Se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează. Se filtrează prin hîrtie de filtru uscată, de porozitate mijlocie într-un pahar uscat. Primele porţiuni de filtrat se aruncă.

Durata dizolvării probei este în funcţie de tipul de oţel sau fontă. Pentru probe albe şi slab aliate timpul necesar dizolvării este 10—15 min, iar pentru probe cenuşii şi aliate 20—25 min.

Din această soluţie de bază se ia cota parte pentru fiecare element.

Determinarea siliciului

Se iau 5—10 ml soluţie într-un balon cotat de 200 ml, se diluează cu apă la circa 50 ml şi se adaugă 5 ml soluţie de molibdat de amoniu 5‰. După cîteva minute de aşteptare timp care se stabileşte de chimist pentru fiecare caz în parte în funcţie de diluţia soluţiei de bază în acid, se adaugă 5 ml soluţie de acid oxalic şi 10 ml soluţie de acid ascorbic. Se agită după fiecare adăugare, se aduce la semn cu apă distilată, se omogenizează şi se fotometrează la 810 nm.

Determinarea fosforului

Se pipetează 25 ml soluţie într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 5 ml soluţie de acid sulfuric 1 : 4, 5 ml soluţie de molibdat de amoniu, şi 10 ml soluţie de acid ascorbic. Se agită după fiecare adăugare, se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează. Se fotometrează după 15 minute de aşteptare la 750 nm.

În condiţiile de lucru descrise siliciul şi fosforul nu interferă iar raportul Si/P sau P/Si admis depinde numai de solubilitatea probei în acid sulfuric diluat. Cînd proba conţine cupru, cobalt, nichel, peste 5%, care conferă soluţiei de bază o coloraţie de fond receptată la lungimea de undă respectivă, soluţiile pregătite pentru siliciu şi fosfor se fotometrează faţă de o soluţie de referinţă obţinută în felul următor: se pipetează aceeaşi cantitate de soluţie de bază ca pentru analiză şi se adaugă reactivii în afară de molibdat de amoniu, apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Determinarea cromului

Se iau 25—50 ml soluţie de bază într-un balon cotat de 100 ml, şi se neutralizează cu o soluţie de carbonat de sodiu saturată. Se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează, apoi se filtrează printr-o hîrtie de filtru de porozitate medie într-un pahar uscat. Primele porţiuni de filtrat se aruncă. Din soluţia obţinută se pipetează 5—50 ml într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 5—50 ml acid sulfuric 1 : 4 şi 1 ml soluţie de difenil carbazidă.

Se aduce la semn cu apă şi se omogenizează. Se fotometrează la 550 nm.

Determinarea nichelului

Se iau 5 ml soluţie într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 10 ml soluţie de acid tartric, 20 ml soluţie de hidroxid de potasiu, 10 ml soluţie de dimetilglioximă şi 10 ml soluţie de persulfat de amoniu. Se

Tabelul 1

Aparatul folosit	Grosimea stratului	Lungimea de undă	Element, %	Limite de erori, %
Siliciu				
Universal	5	filtru roşu	0,1 – 1	0,05
FEK – M	3	filtru roşu	1 – 2	0,05
SPEKOL	1	810 nm	2 – 5	0,01
Fosfor				
Universal	5	filtru roşu	0,01 – 0,5	0,01
FEK – M	3	filtru roşu	0,5 – 1	0,02
SPEKOL	1	750 nm		
Crom				
Universal	5	filtru verde	0,01 – 0,1	0,005
FEK – M	3	filtru verde	0,1 – 2	0,01
SPEKOL	1	550 nm	2 – 5	0,05
Nichel				
Universal	5	filtru albastru	0,01 – 1	0,002
FEK – M	3	filtru albastru	1 – 3	0,01
SPEKOL	1	470 nm	3 – 5	0,02
Molibden				
Universal	5	filtru albastru	0,01 – 1	0,002
FEK – M	3	filtru albastru	1 – 2	0,01
SPEKOL	1	450 nm	2 – 4	0,02

agită după fiecare adăugare de reactiv, se aduce la semn cu apă şi se omogenizează. Se fotometrează după cinci minute la 470 nm, faţă de o soluţie de referinţă pregătită în felul următor: se iau 5 ml din soluţia de bază într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 10 ml soluţie de acid tartric, 20 ml soluţie de hidroxid de potasiu, şi 10 ml soluţie de persulfat de amoniu. Se aduce la semn cu apă şi se omogenizează.

Determinarea molibdenului

Se iau 10 ml din soluţia de bază într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 20 ml acid sulfuric 20%, 50 ml apă distilată 10 ml sulfocianură de potasiu şi se aduce la semn cu clorură stanoasă. Se fotometrează la 450 nm, după cinci minute, faţă de o soluţie de referinţă pregătită în felul următor: se iau 10 ml din soluţia de bază într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 20 ml acid sulfuric 1 : 4 şi 10 ml clorură stanoasă. Se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează.

Aprecierea rezultatelor se face cu ajutorul curbelor de etalonare, care se trasează cu ajutorul probelor-etaloane, cu compoziţie cunoscută. Se recomandă ca pentru fiecare element să se facă cel puţin două curbe de etalonare: una pentru conţinuturi mai mici şi una pentru conţinuturi mai mari în elementul respectiv schimbînd cantitatea cîntărită, volumul balonului cotat al soluţiei de bază, respectiv pipetarea.

Concluzii

Prin aplicarea metodei se pot determina următoarele conţinuturi: siliciu 0,1—5%; fosfor 0,1—1%; crom 0,01—5%; nichel 0,01—15%; molibden 0,01—4%. Se pot folosi fotocolorimetre sau spectrofotocolorimetre, pentru măsurarea intensităţii coloraţiei. Se obţin limite de erori comparabile cu metodele standardizate (tabelul 1). Metoda se aplică cu rezultate foarte bune la analiza fontelor şi a oţelurilor nealiate, slab şi mediu aliate, la toate tipurile care se dizolvă în acid sulfuric diluat. Metoda se poate aplica şi la oţelurile înalt aliate cu unul din aceste elemente, dizolvînd proba în acid clorhidric şi evaporînd în prezenţa a 5 ml acid sulfuric concentrat pînă la vapori de anhidridă sulfurică. În acest caz se pot determina: cromul, nichelul, molibdenul şi fosforul, siliciul trecînd sub formă de acid silicic gelifiat care se va îndepărta prin filtrare.

Prin aplicarea acestei metode se aduc economii importante: astfel, faţă de metodele standardizate cheltuielile materiale scad de 5,1 ori, cheltuielile cu energia electrică scad de 3,6 ori, iar cheltuielile cu manoperă scad de 3,64 ori, fără a se ţine cont de uzura aparatelor şi a ustensilelor folosite.

Bibliografie

1. Chindler, N. şi Benţa, M. Analiza rapidă a fontelor şi a oţelurilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1968.
2. Volke, G., Verbundanalyse im Gusseisen für Silizium, Phosphor, Chrom und Nickel. Giessereitechnik, 14, nr. 6, 1968, p. 186.
3. *** STAS 2016 — 62.
4. *** STAS 2017 — 67.
5. *** STAS 2602 — 63.
6. Szöcs, Ec., Rev. Chim. 23, nr. 10, 1972, p. 199.

* * *

LA Combinatul petrochimic Piteşti a intrat de curînd în funcţiune o importantă capacitate de hidrofinare a petrolului şi a motorinei, în cadrul celei de a III-a etape de dezvoltare a rafinăriei. Construit pe baza unui proiect românesc, obiectivul este dotat cu instalaţii complexe mare parte din ele executate în întreprinderile noastre constructoare de maşini. Prin intrarea sa în funcţiune, noua capacitate asigură purificarea cu ajutorul hidrogenului a circa un milion tone de petrol şi motorină anual.

Tot pe platforma petrochimică piteşteană a fost realizată o instalaţie de fabricare a unui nou polimer, care valorifică rezultatele unor cercetări efectuate de specialiştii noştri în domeniul producţiei de materiale plastice.

CORNELIU COCIAȘU
AUREL COBZARU
NICOLAE IOANESI

Purificarea catalitică a gazelor de eșapament ale automobilelor

D.C. 66.074.6

The catalytic purification of the exhaust gases produced by internal combustion engines is carried out by converting carbon and nitrogen oxides, hydrocarbon oxidation and lead removal. This paper contains a review of the catalysts used for this purpose and some conjuncture considerations on the vehicle exhaust gas purification.

Gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă conțin noxe, cum sînt: monoxidul de carbon, diverse hidrocarburi, oxizi de azot, aldehide etc. Eliminarea totală sau diminuarea conținutului acestor substanțe din gazele emise de automobile se poate realiza prin diverse metode, cea mai eficace fiind tratarea gazelor de ardere în dispozitive (reactoare) catalitice montate în sistemul de evacuare ale acestora [1].

Convertirea catalitică a oxizilor din gazele de eșapament

Oxizii și hidrocarburile poluante din gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă pot fi reduse la produși nepoluanți în reactoare termice sau catalitice montate în țeava de eșapament. Catalizatorii în contact cu gazul de eșapament au rolul de a accelera reacțiile, care duc la distrugerea sau diminuarea poluanților.

Principalele reacții catalitice, care au loc la oxidarea substanțelor poluante, sînt:

$$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$$
$$2\ CH_4 + 4O_2 = 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$
$$2\ C_6H_{14} + 19\ O_2 = 12\ CO_2 + 14\ H_2O$$
$$HCHO + O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$NO_x + xH_2 = 1/2\ N_2 + H_2O$$
$$NO_x + xCO = 1/2\ N_2 + CO_2$$
$$NO_x + yH_2 = NH_3 + xH_2O$$

Ultima reacție — de formare a amoniacului — este de nedorit, acesta fiind un poluant.

Catalizatorii permit, în faza finală de combustie, o oxidare mai rapidă a reziduurilor poluante, fără un aport termic excesiv (circa 250°C în loc de 800—1 000°C) necesar pentru obținerea unei post-combustii satisfăcătoare [2].

Deoarece degajarea emisiilor poluante are loc la pornire, cînd catalizatorul este rece, se pune problema alegerii unui catalizator adecvat. În acest scop, s-au propus oxizii unor metale de tranziție (nichel, crom, cupru sau metale prețioase — platină și paladiu — care dau cele mai bune rezultate) depuse pe un suport în formă de particule mici de cîțiva milimetri (bile sau cilindri) sau blocuri monolitice alveolare (fagure) obținute prin mulare (turnare) sau extrudere [3—5]. În legătură cu natura materialelor care pot fi utilizate ca suport pentru acești catalizatori, în literatura de specialitate nu există prea multe date. Se știe că aceste materiale trebuie să fie rezistente în condițiile de lucru existente în reactoarele catalitice, la șocul termic de funcționare pe un domeniu mare de temperaturi și la uzura de frecare a gazelor de eșapament. În mod normal aceste reactoare și încărcătura din ele trebuie să fie rezistente la temperaturi în jur de 1 100 °C la diverse presiuni, compoziții și viteze ale gazelor de eșapament.

Aceste probleme, cît și unele soluții posibile, au constituit tematica unei sesiuni de comunicări asupra materialelor ceramice ținută la Detroit (S.U.A.).

Se cunoaște că unele aliaje metalice, care rezistă la acțiunea oxidantă, la cald, din reactor, sînt scumpe, greu de fabricat și se corodează în condițiile unui ciclu de încălzire-răcire rapid. Singurele materiale care îndeplinesc condițiile de mai sus, avînd în același timp un cost relativ scăzut, sînt cele ceramice, cu suprafață specifică mare. Atenția specialiștilor s-a îndreptat spre două tipuri de suporți ceramici: pelete compacte de alumină sau suporți anorganici și monoliți ceramici cu structură poroasă, în formă de fagure, acoperiți cu alumină.

Atît peletele, cît și monoliții, au un dezavantaj la utilizarea în timp. Din cauza frecării între ele, peletele se macină, ducînd la micșorarea spațiului ocupat inițial, iar praful antrenat înfundă traseele de gaze. De asemenea, catalizatorii sub formă de pelete nu pot fi plasați direct în țeava de eșapament, deoarece temperatura existentă în aceasta grăbește procesul de măcinare. Chiar plasarea acestor catalizatori într-un punct, unde fluxul de gaze este mai puțin rapid, nu rezolvă problema măcinării, deoarece returul flăcării în carburator accelerează distrugerea lor.

Monoliții, ca de exemplu suporții din sticlă și silice topită, care au preț de cost mai scăzut, și se

pot fabrica relativ ușor, prezintă — comparativ cu peletele — alte dezavantaje. De exemplu, diferențele dintre dilatarea termică a suportului ceramic și a metalului catalizator depus poate duce la desprinderea acestuia de pe suport. În cazul unei arderi incomplete în motor, se pot antrena hidrocarburi nearse în reactorul catalitic, unde, din cauza reacțiilor care au loc pe suprafața catalizatorului, pot avea loc supraîncălziri locale (peste 1 350°C), ce pot schimba compoziția acestuia, implicit reducerea suprafeței active și deci a activității. Din cauza supraîncălzirilor locale, se poate ajunge la topirea suportului ceramic, iar topitura poate obtura traiectul de gaze și chiar să distrugă reactorul catalitic. Din aceste motive, s-au recomandat ca materiale de construcție pentru reactoarele catalitice carbura de siliciu, care are o rezistență mecanică foarte bună și își păstrează proprietățile într-un domeniu larg de temperatură. De asemenea, s-a recomandat oțelul inoxidabil acoperit cu cupru sau aliaj Monel (nichel-cupru), a cărei activitate poate fi mărită prin decaparea suprafeței înainte de utilizare, de exemplu, printr-un tratament cu abur sau cu hidrogen la temperatură înaltă. Reactivarea nichelului este accelerată chiar de urmele de hidrogen și, mai puțin, de abur [6].

Cu toate că nu s-a renunțat la catalizatorii sub formă de pelete se pare, totuși, că cei sub formă de monoliți vor fi cei mai utilizați. Astfel, firma „Chrysler Corp." (S.U.A.) a preconizat utilizarea sticlei multicelulare, monolit, ca suport pentru catalizatori [7].

Suportul catalitic monolit, tip fagure, oferă o serie de avantaje, avînd o suprafață specifică mare pe unitatea de volum și asigurînd, datorită geometriei sale fizice, o cădere mică de presiune, prezentînd în același timp o stabilitate mare la șocuri termice și o rezistență mecanică mare.

Canalele din catalizatorul tip fagure trebuie să permită trecerea particulelor fine de pulberi. Acest tip de suport contribuie la o amestecare bună a aerului cu gazele evacuate, asigurînd în acest mod o bună epurare a gazelor de eșapament.

S-au pus la punct reactoare catalitice și catalizatori, care să reziste, în medie, la durata de viață a unui automobil, la utilizarea benzinei fără plumb, cunoscîndu-se că acest metal este o otravă pentru aceștia.

Epurarea completă a gazelor de eșapament este îngreunată de faptul că, în timp ce monoxidul de carbon și hidrocarburile se transformă ușor în apă și dioxid de carbon în prezență de oxigen, pentru oxizii de azot trebuie să se recurgă la procesul — invers — de reducere la azot elementar.

Reactoarele catalitice pentru epurarea gazelor de eșapament solicită o mărire a consumului de oxigen, cît și o promptitudine de a răspunde la plecarea de la un demaraj, la rece, concomitent cu creșterea volatilității combustibilului.

La utilizarea reactoarelor catalitice, se va avea grijă ca în combustibili să nu existe aditivi ce pot: otrăvi catalizatorii, forma depozite pe suprafața acestora, sau provoca coroziunea, cum ar fi alchilii de plumb, compușii halogenați și cei pe

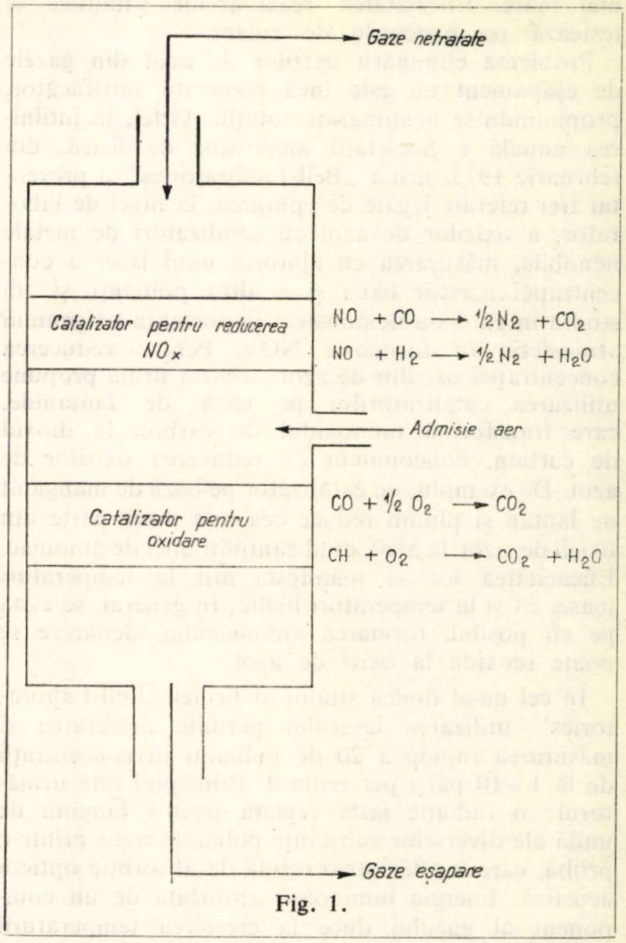


Fig. 1.

bază de fosfor, iar conținutul de sulf nu va depăși 200—400 p.p.m.

Catalizatori pentru reducerea CO, CH și NO*x*

Pentru reducerea simultană a trei poluanți din gazele emise de motoarele cu ardere internă (monoxid de carbon, hidrocarburi și oxizi de azot), se utilizează două reactoare catalitice montate în serie (în pat dublu). În primul reactor, plasat aproape de motor, se injectează aerul secundar pentru reducerea oxizilor de azot și a hidrocarburilor nearse. Aerul este deviat în timpul punerii în funcțiune a motorului în amonte de primul catalizator de reducere, în cel de al doilea reactor, unde are loc combustia totală a gazelor nearse și reducerea oxizilor de azot (fig. 1).

Reactorul catalitic, care conține catalizatorul depus pe suportul ceramic, are forma și dimensiunile unei tobe de eșapament. Cu un astfel de dispozitiv catalitic se pot elimina teoretic cei trei poluanți într-o singură etapă, cu condiția de a avea un reglaj al motorului extrem de precis, care se poate realiza cu unele dispozitive de injecție electronică. În cazul folosirii unui singur reactor catalitic, se oxidează numai monoxidul de carbon și hidrocarburile, dar nu și oxizii de azot, a căror concentrație se poate reduce, în acest caz, numai printr-o reciclare a gazelor de eșapament.

Utilizarea reactoarelor catalitice poate duce la o epurare a gazelor de eșapament de 90% și chiar

mai mare. Eficacitatea reactoarelor catalitice se testează pe bancurile de rulare.

Problema eliminării oxizilor de azot din gazele de eşapament nu este încă rezolvată satisfăcător, propunîndu-se nenumărate soluţii. Astfel, la întîlnirea anuală a Societăţii americane de fizică, din februarie 1973, firma „Bell-Laboratories" a prezentat trei referate legate de epurarea, la nivel de laborator, a oxizilor de azot cu catalizatori de metale nenobile, măsurarea cu ajutorul unui laser a concentraţiei acestor oxizi şi a altor poluanţi şi un studiu în care s-a demonstrat importanţa oxigenului atmosferic în formarea NO*x*. Pentru reducerea concentraţiei oxizilor de azot, această firmă propune utilizarea catalizatorilor pe bază de lantanide, care transformă monoxidul de carbon la dioxid de carbon, concomitent cu reducerea oxizilor de azot. De exemplu, un catalizator pe bază de manganit de lantan şi plumb reduce cea mai mare parte din oxizii de azot la azot, dînd cantităţi mici de amoniac. Eficacitatea lor se manifestă atît la temperaturi joase, cît şi la temperaturi înalte. În general, se evită pe cît posibil, formarea amoniacului, deoarece se poate reoxida la oxizi de azot.

În cel de-al doilea studiu al firmei „Bell-Laboratories" utilizarea laserului permite detectarea şi măsurarea rapidă a 20 de poluanţi în concentraţii de la 1—10 părţi per miliard. Principiul este următorul: o radiaţie laser reglată pentru lungimi de undă ale diverselor substanţe poluante trece printr-o probă, care se află într-o celulă de absorbţie optico-acustică. Energia luminoasă absorbită de un component al gazului duce la creşterea temperaturii şi a presiunii aerului din celulă. Variaţiile de presiune sînt înregistrate cu ajutorul unui microfon, avînd rolul unui detector de absorbţie. Impulsurile microfonului, sub forma unor semnale electrice, intră într-un calculator, unde se prelucrează datele şi se identifică substanţele poluante cu ajutorul unei memorii digitale.

S-a constatat că formarea dioxidului de azot în gazele de eşapament nu este dependentă de existenţa hidrocarburilor nearse în aceste gaze. S-a dovedit că dioxidul de azot nu rezultă din reacţia oxizilor de azot cu hidrocarburile nearse, ci din reacţia acestora cu oxigenul din aer [7].

În literatura de specialitate şi patente, unii autori au propus diverşi catalizatori capabili să ducă la îndepărtarea totală sau parţială a substanţelor poluante din gazele de eşapament.

Într-una din lucrările publicate [5], cei mai buni catalizatori pentru reducerea noxelor din gazele de eşapament s-au dovedit a fi metalele din grupa a IV-a, cromiţii şi metalele nobile depuşi într-o grosime limitată pe un suport avînd raza medie a porilor de circa 300—500 Å.

În prezenţa acestor catalizatori, oxigenul are un rol important în reacţiile de reducere.

Astfel, cromitul de cupru activat cu calciu, depus pe suport, are rolul unui transportor de oxigen:

$$CuCr_2O_4 . CuO + 3/2\ O_2 = 2\ CuCrO_4$$

Paralel cu oxidarea cromitului are loc şi reducerea excesului de oxid cupric. La aceste reacţii participă nu numai oxigenul superficial din masa catalizatorului, dar şi cel din straturile interne. La temperaturi mai mari, catalizatorii pe bază de cupru au tendinţa de a se aglomera [6].

Cromiţii sînt mai puţin activi decît metalele nobile. În cazul lor există o participare directă a catalizatorului la reacţie, cu transport de oxigen din faza gazoasă la faza solidă şi invers, pe cînd în cazul utilizării metalelor nobile avem de-a face cu o chemosorbţie a reactanţilor. În ultimul caz, un exces de oxigen în gazele de reacţie duce, la suprafaţa catalizatorului, la o concurenţă între cantitatea de oxigen chemosorbită şi cea a produselor nearse. Acest lucru poate provoca dezactivarea parţială a catalizatorului. În condiţii experimentale, în prezenţa de oxigen platina prezintă un timp foarte mic de activare, iar în prezenţa hidrocarburilor timpul de activare este aproape nul. Comparativ cu paladiul, platina are o activitate de oxidare mai mare decît a paladiului, care se explică prin capacitatea diferită a celor două metale de a chemosorbi oxigenul şi de a forma oxizi. Astfel, oxidul de paladiu este mai stabil din punct de vedere termic decît oxidul de platină şi reacţionează mai rapid cu monoxidul de carbon, iar oxidarea hidrocarburilor este mai promptă. Platina oxidată nu reacţionează decît în momentul cînd se atinge o temperatură limită, la care activitatea variază foarte puţin cu timpul. Oxidarea completă a hidrocarburilor are loc la suprafaţa metalului cu adsorbţia a două specii de reactivi (hidrocarburi şi oxigen). Paladiul oxidat poate fi redus uşor cu monoxidul de carbon. Cele mai bune rezultate se obţin prin folosirea unui reactor catalitic de post-combustie legat în serie cu un reactor conţinînd catalizatori de platină şi paladiu.

S-a demonstrat [3] că oxizii de azot se transformă în amoniac, care la rîndul său se descompune în hidrogen şi azot, după următorul mecanism: într-o primă etapă se formează dioxid de carbon şi hidrogen prin reacţia monoxidului de carbon cu apa; hidrogenul reacţionează cu oxizii de azot formînd apă şi amoniac; ultimul produs se descompune în azot şi hidrogen. Raportul NH_3/N_2 în produşii de reacţie depinde de capacitatea catalizatorului de a descompune amoniacul. În cazul utilizării unui catalizator bifuncţional, în care o componentă serveşte pentru reducerea oxizilor de azot la amoniac şi cealaltă pentru descompunerea acestuia; s-a demonstrat că pe măsura formării amoniacului, acesta tinde a se oxida din nou la oxizi de azot.

Un catalizator bimetalic cupru-nichel pe suport de alumină prezintă o mare activitate în reacţia de oxidare a amoniacului la azot, la temperaturi peste 750°C. Cuprul singur, pe suport de alumină, este activ pentru reducerea oxizilor de azot la amoniac, dar la temperatura de lucru nu este activ şi pentru descompunerea acestuia. Din contră, nichelul, în aceleaşi condiţii, este inactiv pentru reducerea oxizilor de azot, dar activ pentru descompunerea amoniacului.

Din cele prezentate rezultă că între cele două metale există un sinergism, lucru de care trebuie să se ţină seama la alegerea unui catalizator cu dublă funcţiune, care favorizează formarea azotului.

Astfel, platina pe suport de alumină prezintă activitate pentru descompunerea amoniacului la temperatura de 650°C. Similar se comportă și catalizatorul de paladiu pe suport de alumină și cuplul paladiu—nichel pe alumină. Se pare că atît platina, cît și paladiul măresc activitatea nichelului, acest efect datorîndu-se faptului că cele două metale nobile pot activa sau chemosorbi hidrogenul.

Ruteniul se comportă diferit. La temperaturi joase în prezența acestuia nu se observă formarea amoniacului din oxizii de azot; la temperaturi cuprinse între 150—750°C, cantitatea de amoniac care se formează este constantă. Astfel, la temperatura de 700°C cantitatea de amoniac formată se menține la un nivel de 20% (calculat pe baza NOx alimentat).

Apa inhibă puternic descompunerea amoniacului pe catalizatorii depuși pe alumină. Pentru catalizatorii care nu conțin nichel sau ruteniu, apa deplasează curba conversie-temperatură, chiar la temperaturi de peste 200°C. Această inhibare indusă de apă depinde de comportarea similară a chemosorbției apei și amoniacului pe suportul de alumină.

Se pare că efectul temperaturii asupra formării amoniacului, pe de o parte, și a descompunerii acestuia pe de altă parte, se desfășoară astfel:

$$NOx \rightarrow NH_3 \rightarrow N_2$$

Pe catalizatorul de platină-nichel formarea de amoniac atinge un maxim și apoi descrește foarte rapid la temperaturi de peste 450°C, la care descompunerea acestuia devine sensibilă. Aceasta confirmă încă odată faptul că amoniacul nu este stabil la o temperatură înaltă, după cum se știe din termodinamică, dar nu explică dacă acesta este un intermediar în reducerea NOx la azot. Probabil, conversia oxizilor de azot poate avea loc și pe altă cale, fără a mai trece prin stadiul de amoniac. În acest catalizator metalul se găsește sub formă redusă, menținut în această stare prin funcționarea motorului, la un exces slab de gaze de eșapament.

Metalul este oxidat de către oxizii de azot:

$$NOx + x\text{Me} = x\text{MeO} + 1/2\ N_2$$

iar oxidul metalic se reduce cu excesul de hidrocarburi sau monoxid de carbon:

$$\text{MeO} + \text{RH} = \text{Me} + \text{produse}$$
$$\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + CO_2$$

unde Me și MeO reprezintă, respectiv, forma redusă și oxidată a catalizatorului.

Totodată, au loc reacții de deplasare a sistemului apă—gaz:

$$\text{CO} + H_2O = CO_2 + H_2$$

Pentru purificarea oxizilor de azot, fără formarea amoniacului, s-au propus diverși catalizatori citați în literatura de brevete, cum ar fi ruteniul pe suport de alumină [8], sulfură de nichel și/sau cobalt depus pe același metal din sulfuri [9]. Pentru reducerea oxizilor de azot și oxidarea simultană a monoxidului de carbon și a compușilor organici din gazele de eșapament ale vehiculelor, cît și din instalațiile industriale, s-au propus catalizatori formați din oxid de crom și doi sau mai mulți oxizi de titan vanadiu, fier, cobalt, nichel, cupru sau zinc și activați cu beriliu, magneziu, calciu, stronțiu sau bariu pe suport de gama-alumină impregnat cu o sare de paladiu, platină, rodiu, iridiu sau ruteniu, sub formă de metal activ și/sau oxid [10]. Pentru reducerea oxizilor de azot din gazele de eșapament conținînd monoxid de carbon, hidrogen și oxigen rezidual s-a descris un catalizator pe bază de ruteniu și rodiu și/sau platină pe un suport [11] sau paladiu, platină și nichel pe suport de alumină calcinată la 1000°C[12].

Într-un brevet [12] se propune, pentru reducerea oxizilor de azot la azot elementar și oxidarea monoxidului de carbon și a hidrocarburilor la dioxid de carbon și apă, un catalizator format din oxizi de cupru, cobalt și mangan depuși pe un suport de alumină de tranziție.

Într-un alt brevet [14] se descrie un catalizator de ruteniu depus pe un suport refractar poros, care este activ pentru reducerea oxizilor de azot. Pentru oxidarea compușilor cu carbon s-au descris catalizatori formați din oxizi de lantamide (lantan, neodin, preseodin, galiu/ și/sau indiu, metale alcalino-pămîntoase (calciu, stronțiu și/sau bariu) și oxid de nichel pe un suport ceramic (alumină, silice, zirconie, magnezie și/sau torină) [15].

Catalizatorii se pot utiliza într-un domeniu larg de temperaturi (300—1 100°C), avînd o bună rezistență la otrăvire. Un catalizator pentru epurarea oxizilor de azot, oxidului de carbon și a hidrocarburilor conține, cel puțin, un compus reductibil de nichel sau cobalt sau un metal nobil din grupa a VIII-a a sistemului periodic, pe un suport format dintr-un amestec de argilă [16]. Un catalizator obținut din platină cu aluminiu, mangan, fier, cupru, crom, pe suport de alumină dă un grad de conversie a oxizilor de azot de 69%, a monoxidului de carbon de 87% și a hidrocarburilor de 63% [17]. Alți catalizatori sînt formați din aluminat de cupru și lantanide pe suport [18] sau numai lantanide pe un suport inert [19]. Într-un brevet [20] se propune un catalizator format dintr-un aliaj rezistent la coroziune, temperatură și la oxidare, de preferință sub formă de fire, pe care se depune oxidul unui metal activ [20]. Un alt catalizator descris într-un brevet [21] este format din metale nobile (platină, rodiu, iridiu, osmiu, paladiu și/sau ruteniu) și săruri de aluminiu (clorură, azotat, sulfat, bicarbonat) pe un suport de alumină monolit sau granular. Într-un brevet [22] se propune pentru stabilizarea catalizatorilor, depuși pe un suport de alumină refractară, silicat de aluminiu sau silicat de aluminiu și magneziu, oxizi ai lantanidelor (lantan, praseodin). S-a mai elaborat un catalizator pe bază de oxizi de cupru, crom și aluminiu, care purifică aproape complet gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă cu benzină și motorină [23]. Pentru oxidarea monoxidului de carbon din gazele de eșapament s-a indicat un dispozitiv format dintr-un tub cilindric cu perforații radiale din ceramică poroasă cu suprafața neglazurată și acoperit cu un strat de catalizator [24]. Pentru epurarea monoxidului de carbon și a hidrocarburilor nearse, fără modificări ale motorului s-a propus un catalizator depus pe un suport de alumino-silice.

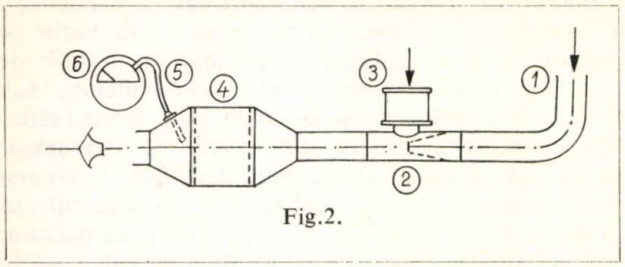


Fig.2.

Deşi lista brevetelor nu epuizează cele prezentate, se pare că pînă în prezent, majoritatea nu au depăşit faza de testare. Singurul reactor catalitic pentru epurarea gazelor de eşapament pus în vînzare este sistemul numit PTX al firmei „Engelhard", care constă dintr-un suport ceramic tip fagure, impregnat cu platină. Catalizatorul este activ în intervalul de temperaturi — cuprins între 150—900°C. Containerul este confecţionat din oţel inoxidabil. Modul de funcţionare al acestui dispozitiv este prezentat în figura 2. În cazul motoarelor care utilizează gaze lichefiate sau benzină, gazele de ardere intră în dispozitiv prin orificiul *1*, amestecîndu-se în tubul Venturi *2*, de unde trec prin filtrul de aer *3*. Aici se amestecă cu aer proaspăt (pentru gazele lichefiate este nevoie de o cantitate de oxigen între 0—5%). Gazele bogate în oxigen trec peste catalizatorul *4*, unde are loc oxidarea monoxidului de carbon şi hidrocarburilor la dioxid de carbon şi apă, reacţii care, în funcţie de conţinutul de monoxid de carbon, sînt mai mult sau mai puţin exoterme. Temperatura se controlează cu ajutorul termocuplului *5* şi a pirometrului *6* şi este cuprinsă, de obicei, între 700—800°C (850°C cînd gazele conţin o cantitate de 5—6% hidrocarburi). În cazul utilizării unui combustibil Diesel (motorine) este nevoie de o cantitate mai mare de oxigen (5—17%). În acest caz dispozitivul catalitic se simplifică, renunţîndu-se la tubul Venturi, filtrul de aer şi pirometru (reacţiile au loc la o temperatură mai joasă) [26—28].

Eliminarea plumbului

Eliminarea compuşilor cu plumb din gazele de eşapament ale motoarelor cu ardere internă, care utilizează benzine aditivate cu alchili de plumb pentru mărirea cifrei octanice, este o problemă importantă datorită efectelor de poluare a mediului, toxicităţii asupra organismelor sau a otrăvirii catalizatorilor utilizaţi pentru eliminarea CO, CH şi NO*x*.

Pentru diminuarea cantităţii de plumb sau eliminarea sa totală, s-au propus diverse metode [29]. Astfel, s-a preconizat o capcană cu vîrtej „AV trap", care substituie ţeava de eşapament. Prin utilizarea acestui sistem, cantitatea de plumb introdusă în benzină şi cantitatea de plumb care rămîne în motor se reduce cu circa 50% sau cu 70%, cu un alt dispozitiv cu rol de filtru avînd forma unui cilindru format din fibre de sticlă, care se aplică direct pe ţeava de eşapament. De asemenea, s-a mai construit un filtru de alumină depus pe o „lînă" din fibre de oţel. Cu acest filtru se poate reduce cantitatea de plumb cu 50—60%. Alte sisteme de filtrare constă dintr-un container umplut cu pîslă de oţel, acoperită cu alumină, care absoarbe circa 70% din cantitatea de plumb din gazele de eşapament [30]. S-a mai experimentat un dispozitiv format din două elemente filtrante, legate în serie, confecţionate dintr-o ţesătură subţire din lînă de sticlă în dublu strat.

Aspecte privind purificarea gazelor de eşapament ale vehiculelor

Pentru a se realiza o reducere cît mai mare a poluanţilor din gazele de eşapament ale autovehiculelor şi pentru a se putea face faţă condiţiilor impuse de Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător, producătorii de automobile din S.U.A. au adoptat reactorul catalitic, care, cel puţin pentru prezent, reprezintă soluţia optimă, cu tot preţul ridicat al metalului nobil utilizat drept catalizator.

Pentru a face faţă cererilor sporite de catalizatori necesari pentru echiparea autovehiculelor, mai multe firme au construit noi instalaţii şi fac cercetări atît pentru reducerea conţinutului de metale nobile din dispozitivele de epurare a gazelor de eşapament, cît şi pentru înlocuirea acestora cu alte metale sau compuşi mai ieftini [31—33]. De asemenea, s-au încheiat diverse tranzacţii între producătorii de catalizatori şi suporţi şi fabricanţii de automobile, care urmează să beneficieze de reactoarele catalitice pentru depoluarea gazelor de eşapament [25, 32—35]. Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A. impune ca aceşti catalizatori să nu fie otrăviţi de plumbul aflat în unele benzine europene aditivate cu 0,6 g alchil-plumb/l de benzină. Testul se face pe o distanţă de 50 mii mile, respectiv 80 mii km, durata medie de viaţă a unui automobil din S.U.A. [25]. Această limită a fost impusă ca urmare a faptului că dispozitivele pentru reţinerea particulelor de plumb nu a atins încă stadiul industrial. Pentru ca un catalizator să-şi păstreze activitatea la testul menţionat, metalul nobil (platina) trebuie să fie promotat cu iridiu sau rodiu, ceea ce revine foarte scump. Se mai menţionează ca promotor staniul, dar nu sînt date relative la acest catalizator [6].

Referitor la preţul reactorului catalitic, se afirmă că preţul acestuia, inclusiv pompa de aer necesară pentru activarea combustiei, se ridică la circa 150 dolari, din care catalizatorului propriu-zis nu-i revin decît circa 12 dolari [25]. Acest preţ suplimentar, pe care trebuie să-l plătească cumpărătorul unui automobil, se poate amortiza în 1—2 ani, prin reducerea cu 12% a costului combustibilului, datorită arderii lui complete. Costul automobilelor medii europene care se vor exporta în S.U.A. va fi cu 40—50% mai mare [36].

Pentru a face faţă cererilor de metale nobile necesare fabricării de catalizatori pentru denocivizarea gazelor de eşapament ale motoarelor cu ardere internă, s-au încheiat mai multe contracte între producătorii de autovehicule şi cei de platină. Totodată, se aşteaptă ca minele de platină să ia un nou avînt şi să se deschidă noi exploatări [37].

Dacă cererea de metale nobile, în special platină şi paladiu, pentru denocivizarea gazelor de eşapament se va menţine, poate avea loc o creşterea masivă a preţului acestora şi chiar o criză provocată de nesatisfacerea livrărilor.

În acest sens se impune atît recuperarea catalizatorilor de metale nobile, uzaţi, şi reciclarea lor, cît şi eforturi de cercetare pentru găsirea de noi catalizatori activi mai ieftini, care vor duce implicit la diminuarea costului autovehiculelor. Se pare că cercetările în acest domeniu şi rezultatele obţinute sînt încurajatoare.

Bibliografie

1. Cociaşu, C., Ioanesi, N. şi Cobzaru, A. Rev. Chim. 27, nr. 7, 1976, p. 519
2. * * * Technique, nr. 310, 1970, p.
3. Klimisch, R. L. şi Taylor, K. C. Enviromental Science Technology, 7 febr. 1973, p. 127, Chim. Ind. 55, nr. 8, 1973, p. 662.
4. Gyss, M., Rev. de l'Association française des techniciens du petrole, nr. 221, 1973, p. 100.
5. Salvi, G., Fiumara, A. şi Zanella, A, Riv. dei Combustibili 27, nr. 11—12, 1973, p. 499.
6. Trimm, D. L., Chem. Eng. nr. 261, 1972, p. 200.
7. * * * Rev. Chim. 24, nr. 10, 1973, p. 846.
8. * * * Brevet francez, 2.177.331, 1973, Gulf Research and Development.
9. * * * Brevet francez, 2.171.998, 1973, Societé Française d'Oxi-Catalyse, Oxi-France.
10. * * * Brevet francez, 2.177.951, 1973, Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt.
11. * * * Brevet R.F.G., 2.227.877, 1974, Kali Chemie A.G.
12. * * * Brevet R.F.G., 2.231.352, 1974, Kali Chemie A.G.
13. * * * Brevet francez, 2.172.214, 1973, Chemical Construction Corp.
14. * * * Brevet R.F.G., 2.332.695, 1974 Hitachi Ltd.
15. * * * Brevet R.F.G., 2.319.516, 1973, Hitachi Ltd.
16. * * * Brevet francez, 2.180.832, 1973, Imperial Chemical Industries.
17. * * * Brevet japonez 4.874.506/004403, 1973, Mitsui Mining and Smelting Co. Ltd.
18. * * * Brevet S.U.A., 3.781.406, 1973, Monsanto Co.
19. * * * Brevet S.U.A., 3.776.859, 1973, Grace and Co. W.R.
20. * * * Brevet R.F.G., 1.443.947/W, 37067, 1974, Württembergische Metall Warenfabrik.
21. * * * Brevet japonez, 013260, 1973; brevet francez 2.171.253, 1973, Nissan Motor Co.
22. * * * Brevet S.U.A., dosar 224.240, 1973; brevet francez 2.171.160, 1973, Ethyl Corp.
23. Ioanesi, N., Lucrările comisiei economice ONU pentru Europa, — Comitetul industriei chimice Seminarul asupra industriei chimice şi mediului, Varşovia, dec. 1973.
24. * * * Brevet francez 2.169.792, 1973; brevet R.S.C. dosar 008120, 1973, Ostravsko Karvinske Doly.
25. * * * L'Uzine Nouvelle nr. 40, 1973, p. 101.
26. Hotar, G., Vortrag auf der 46. Sondertagung der Arbeitsgruppe „Hüttenwerke und Metallindustrie" des Arbeitskreises Sicherheitstechnik, Viena, 8 oct. 1974.
27. Chaltol, B., broşura „Engelhard".
28. * * * Prospect „Engelhard".
29. Garibaldi, P., Zerra, M. şi Passarini, N. Riv. dei Combustibili 27, nr. 11—12, 1973, p. 505.
30. * * * Paris Match nr. 1240, 10 febr. 1973.
31. * * * Rev. Chim. 24, nr. 7, 1973, p. 578.
32. * * * Nuisances et Environment, nr. 23, 1973, p. 21, 23.
33. * * * European Chemical News., 24, nr. 602, 1973, p. 8.
34. * * * Riv. dei Combustibili, 27, nr. 11—12, 1973, p. 542.
35. * * * Europa Chemie, nr. 19, 1973, p. 377.
36. Cornell, M., Revue de l'Association Française des techniciens, du petrole, nr. 221, 1973, p. 105.
37. * * * Informations Chemie, nr. 116, 1973, p. 49.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACIDULUI *p*-CLORFENOXIIZOBUTIRIC

BREVET R.S.R. NR. 59460

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului *p*-clorfenoxiizobutiric prin tratarea cu cloroform a unui amestec de *p*-clorfenol, acetonă şi hidroxid de sodiu la temperatura de reflux. După îndepărtarea acetonei nereacţionate, acidul rezultat se separă prin extracţie. Invenţia constituie o perfecţionare a invenţiei principale, cu descrierea nr. 52802.

În scopul protejării reacţiei de condensare împotriva formării produşilor secundari, acetona se îndepărtează prin distilare sub vid de 30—40 mm Hg şi la o temperatură sub 75—80°C, iar la extracţia acidului *p*-clorfenoxiizobutiric din soluţia cloroformică se utilizează soluţie de hidroxid de sodiu 5%, la temperatura de 20—25°C.

Conform procedeului descris, se obţin randamente de circa 87% şi o calitate superioară a produsului finit, ducînd la economii substanţiale de materii prime.

Complementară la invenţia nr. 52802
Dosar nr.: 69821
Data publicării: 10.11.1975

Int. cl.: C 07 C 59/22
Cl.: 12 q, 29/10

Autor:
Chim. Iordan Tudorache

Titular:
Întreprinderea de medicamente şi coloranţi „Sintofarm"—Bucureşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC

BREVET R.S.R. NR. 59604

Prezenta invenţie se referă la obţinerea acidului 2-etilhexanoic prin oxidarea 2-etilhexanalului şi constă în oxidarea la temperaturi cuprinse între 30—100°C, în prezenţa unui catalizator complex format din săpunuri de mangan, ca de exemplu naftenat sau 2-etilhexanoat şi acid fosforic dizolvat, în acid 2-etilhexanoic în proporţie de 1g H_3PO_4:1g Mn—5g H_3PO_4:1g Mn.

Procedeul descris are următoarele avantaje:

— se poate realiza o oxidare a acidului 2-etilhexanoic cu randament ridicat, de 90—95%;

— catalizatorul complex, format din săruri de mangan şi acid fosforic, permite realizarea unei productivităţi ridicate, precum şi utilizarea aerului ca agent de oxidare;

— se obţine un acid 2-etilhexanoic de puritate avansată 95—97%.

Dosar nr. 72481
Data înregistrării 11.10.1972
Data publicării 24.11.1975

Int. cl.: C 07 C 61/00
Cl.: 12 0. 11

Autori:
Ing. Maria-Magdalena Panaitescu
Chim. Voichiţa Irodiţa Vitcă
Ing. Maria-Adelaida Puşcaşu
Ing. Bake-Lajos Raduly
Ing. Eric Tăcutu

Titular:
Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea

scurte comunicări

DUMITRU CEAUȘESCU, NOEMI LEIBOVICI

Determinarea succesivă, rapidă, în aceeași probă, a amoniului și a potasiului din îngrășămintele mixte

Metoda descrisă în lucrarea de față a rezultat din adaptarea și combinarea a două lucrări publicate anterior. În prima etapă se determină amoniul prin titrare cu hidroxid de sodiu, în prezență de timolftaleină, după adaos de formaldehidă [1]. În a doua etapă se precipită potasiul cu tetrafenilborat de sodiu în exces, după care, fără o prealabilă filtrare, se retitrează excesul cu clorură de laurilpiridiniu, folosind ca indicator 2,7-diclorfluoresceina [2]. Timolftaleina nu deranjează virajul 2,7-diclorfluoresceinei.

Mersul determinării

La 25 ml soluție de analizat, se adaugă 0,10 ml (3 picături) soluție alcoolică 0,01% de timolftaleină și se neutralizează exact. Se mai adaugă 2,0 ml soluție de aldehidă formică 20% exact neutralizată*, după care, acidul eliberat în cantitate echivalentă cu ionul NH_4^+ prezent se titrează cu o soluție de NaOH 0,0500—0,100 M, pînă la virajul de la incolor la slab albastru. În paralel se stabilește corecția de indicator, titrînd la fel, cu soluția de NaOH, o probă formată din 25 ml apă distilată și 2,0 ml soluție de formaldehidă.

Se adaugă în continuare 1,00—4,00 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M **, astfel încît să se realizeze un exces și se lasă pentru precipitare 5 minute. Se mai adaugă 0,20 ml (5 picături) soluție alcoolică 0,1% de 2,7-diclorfluoresceină, după care se titrează, agitînd puternic, cu o soluție 0,05 M de clorură de laurilpiridiniu, pînă la virajul din galben-fluorescent în roz-fluorescent.

Pentru stabilirea echivalenței dintre soluția de clorură de laurilpiridiniu și soluția de tetrafenilborat, la 2,00 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M se adaugă 25 ml apă distilată, după care se titrează, ca mai sus, cu soluția de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M. Pentru etalonarea soluției de tetrafenilborat, se ia un volum de 1,00 ml soluție etalon de KCl 0,0500 M, se adaugă 25 ml apă distilată, se precipită cu 2,00 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M, după care se continuă în modul descris mai sus.

* În acest scop la un volum de 50 ml soluție de aldehidă formică se adaugă 0,10 ml soluție alcoolică 0,1% de timolftaleină, și se neutralizează exact cu o soluție NaOH O, 1N, pînă la virajul în slab albastru.

* * La 100 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu se adaugă 2 ml soluție de sulfat de aluminiu 0,05 M și 8—10 picături soluție de NaOH O,1N, după care se filtrează pentru limpezire.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE

Proba nr.	Luat, $(NH_4)_2SO_4$, 0,05 M		Luat, KCl 0,05 M		Titrat cu NaOH 0,1 N, ml	Adăugat, $Na[B(C_6H_5)_4]$ 0,05 M, ml	Titrat cu clorură de lauril — piridiniu 0,05 M, ml	Găsit * NH_4^+, mg	Găsit K^+, mg
	ml	mg	ml	mg					
1	1,00	0,9019	0,00	0	1,10 1,10 1,11	0	0	0,90 0,90 0,91	0
2	1,00	0,9019	1,00	1,955	1,11 1,10 1,11	3,00 3,00 3,00	1,29 1,28 1,27	0,91 0,90 0,91	2,01 2,02 2,03
3	0,50	0,4509	1,00	1,955	0,60 0,59 0,59	3,00 3,00 3,00	1,29 1,29 1,30	0,450 0,450 0,450	2,01 2,01 1,99
4	2,00	1,8038	1,00	1,955	2,12 2,11 2,11	3,00 3,00 3,00	1,29 1,29 1,29	1,80 1,79 1,79	2,01 2,01 2,01

*) Calculele s-au făcut ținîndu-se cont de corecția de indicator care a fost în medie 0,08 ml NaOH 0,1N

Calculul rezultatelor

— Pentru calculul cantității de ioni NH_4^+ în probă, se are în vedere că 1,00 ml soluție de NaOH 0,100 M corespunde la 1,8 mg NH_4^+. Volumul de soluție de NaOH găsit la titrarea din prima etapă se corectează cu corecția de indicator.

— Cantitatea de mg ioni K^+ în probă este:

$$\frac{V_1' - 2{,}00 \cdot \frac{V_2'}{V_3'}}{2{,}00 - 2{,}00 \cdot \frac{V_2}{V_3}} \cdot 1{,}955$$

în care:

V_1' — numărul de ml de soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M introduși pentru precipitarea ionilor K^+ în proba de analizat;

V_2' — numărul de ml de soluție de clorură de laurilpiridiniu 0,05M folosiți la titrarea excesului de tetrafenilborat de sodiu 0,05M în proba de analizat;

V_2 — numărul de ml de soluție de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M folosiți la titrarea excesului de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M rămas după precipitarea a 1,00 ml soluție de KCl 0,0500 M cu 2,00 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu 0,05 M;

V_3 — numărul de ml de soluție de clorură de laurilpiridiniu 0,05 M folosiți la titrarea celor 2,00 ml soluție de tetrafenilborat 0,05 M;

1,955—cantitatea de ion K^+ din 1,00 ml soluție de KCl 0,0500 M.

Rezultatele încercărilor făcute sînt trecute în tabelul 1.

Bibliografie

1. Ceaușescu, D., și Sîrbu, A., Z. Chem., 1970, 7, p. 272
2. Ceaușescu, D., și Leibovici, N. Rev. Chim. 27, nr. 7, p. 620

* * *

ELENA CUREA, MIRELA FĂGĂRĂŞAN

Cromatografia în strat subţire în analiza medicamentelor. Identificarea prometazinei alături de clordiazepoxid, meprobamat şi barbiturice

Cromotografia în strat subţire s-a impus în ultimul timp în domeniul analizei şi al controlului de medicamente prin simplitatea şi prin rapiditatea execuţiei, aducînd numeroase contribuţii în identificarea principiilor terapeutic activi, în controlul purităţii şi în determinarea cantitativă a acestora [1—9].

În alegerea acestei metode analistul trebuie să ţină seama de posibilităţile reale de aplicare, avînd în vedere complexitatea preparatelor galenice, de conţinutul lor variat, de concentraţiile foarte mici în substanţe active şi de prezenţa excipienţilor.

Tabelul 1

Nr. crt.	Compusul	I	II	III	IV
		mg/doză			
1	Prometazin	7,5	10,0	8,0	12,0
2	Clordiazepoxid	5,0	6,0	4,0	10,0
3	Meprobamat	200	100	—	150
4	Amital	20,0	—	50,0	20,0
5	Fenobarbital	—	30,0	50,0	—
6	Excipient lactoză	τ	100	100	—

În lucrarea de faţă s-au stabilit condiţiile experimentale de determinare cromatografică în strat subţire a principiilor active din cîteva medicamente frecvent întîlnite în practica medicală (tabelul 1).

Modul de lucru

S-au utilizat în acest scop:
— plăci de sticlă (15/20 cm) acoperite cu silicagel G (0,25 mm), activate la 110 °C — timp de o oră;
— sistemul de solvenţi pentru developare:
hexan — dietilamină — alcool etilic 95 ° (2,5—0,5—1);
— reactivii chimici de revelare (conform indicaţiilor din tabelul 2);
— soluţiile etalon ale principiilor activi 0,1% în metanol.

La linia de start (situată la 2 cm de la marginea inferioară a cromatoplăcii) se aplică în paralel cîte 10 μl din soluţiile metanolice ale etaloanelor prezente în probe — în limitele de concentraţie admise de sensibilitatea metodei (tabelul 2). Probele (~0,1 g) se omogenizează, se dizolvă sau se suspendă în metanol (10 ml). Din soluţia sau filtratul obţinut se aplică la start 10 μl. Revelarea spoturilor se face după migrarea sistemului de solvenţi indicat şi uscarea plăcii cu un curent de aer cald, utilizînd reactivii chimici care se pulverizează pe placă în ordinea numerotării lor în tabelul 2.

Reactivii

R_1 = $Hg_2(NO_3)_2$ 2%
R_2 = $FeCl_3$ 50%..... 1 ml
H_2SO_4 conc..... 15 ml
Apă..... 35 ml
R_3 = Reactiv Dragendorff [10]
R_4 = Furfurol şi
Acid clorhidric conc.

Metoda preconizată de autori este uşor de executat, utilizează reactivi accesibili oricărui laborator, permite în acelaşi timp evidenţierea purităţii principiilor active şi a integrităţii moleculelor lor şi posibilitatea evaluării lor cantitative prin detaşarea spoturilor de pe placă şi spectrofotometrarea soluţiilor obţinute după îndepărtarea spoturilor şi citirea absorbţiilor la lungimi de undă caracteristice în vizibil sau ultraviolet.

Tabelul 2

Nr. crt.	Compusul	Reactivi de revelare	Culoarea spotului	R_f	Sensibilitate, μg/ml
1	Amital	R_1	Gri-închis	0,39	1,0
2	Fenobarbital			0,22	1,0
3	Prometazin	R_2	Roşu	0,75	0,25
4	Clordiazepoxid	R_3	Galben-portocaliu	0,50	4,0
5	Meprobamat	R_4	Albastru-închis	0,33	5,0

Meprobamatul — prezent în unele formule—trebuie revelat pe o placă separată, prin pulverizarea cu o soluţie furfurol, apoi cu acid clorhidric concentrat.

R_f-ul componentelor, culoarea şi sensibilitatea reacţiei de identificare sînt trecute în tabelul 2.

* * *

Bibliografie

1. Lingales, I., J. Chrom., **31**, nr. 2, 1967, p. 405.
2. Ahmed, Z. F., Darawy, Z. E., Aboul-Enein M. N., J. Pharm. Sci., **55**, 1966, p. 433.
3. Mathis, C., Sarel, J. P., Prod. et probl. pharm., **20**,, nr. 9, 1965, p. 409.
4. Sulach, I., Pharmazie, **22**, nr. 1, 1967, p. 651.
5. Stahl, E., Fuchs, J., Dt. Apoth. Ztg., **108**, nr. 34, 1968, p. 1227.
6. Keller, J., Bull. Soc. Pharm. Strassbourg, **13**, 1970, p. 41.
7. Bornschein, J., Pharmazie, **27**, nr. 5, 1972, p .188.
8. Boonem, F., J. Pharm. Belg. nr. 2, 1972, p. 233.
9. Johan, F., Zaharia, M., Rev. Chim. Buc., **11—12**, 1963, p. 682.
10. Turkovic, I., J. Pharm. Belg, **5—6**, 1968, p. 281.

sinteze de inginerie chimică

Metode de optimizare. IV

Problema ce se va rezolva prin cele două metode expuse este o extindere a exemplului de calcul (3):

— într-un reactor cu amestecare perfectă se desfășoară reacțiile consecutive fără variație de volum

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

avînd constantele de viteză k_1 [s^{-1}] și k_2 [s^{-1}]. Beneficiile pe mol de produs sînt β_1 [lei/mol R] și β_2 [lei/mol S]. Se urmărește maximizarea beneficiului total F [lei/s] prin alegerea corespunzătoare a temperaturii T și a timpului de reacție $\bar{t}$ între limitele 320 ÷ 460°K, respectiv 0,1—1000 s, fiind considerate constante: debitul de alimentare Dv [m^3/s] și concentrația lui A în alimentare c_{A_0} [moli A/m^3] (fig. 7 din numărul 6 al revistei, p. 544);

— în afară de reacțiile principale descrise mai sus au loc unele reacții secundare, care devin importante peste 400°K micșorînd valoarea beneficiului prin consumarea lui A. În relația de calcul a funcției de scop efectul acestor relații este introdus prin ultimul termen $f(T)$, o exponențială de temperatură (deoarece prezentul material se ocupă de optimizarea parametrilor nu se discută aici forma funcției $f(T)$).

Deci funcția scop va avea următoarea formă:

$$F(\bar{t}, T) = \beta_1 \cdot D_v \cdot c_R + \beta_2 \cdot D_v \cdot c_S - f(T) \cdot D_v \cdot c_{A_0} \qquad (54)$$

Folosind dezvoltările din ecuațiile (34—47) (numărul 6 al revistei, p. 544) și ecuația (54) se ajunge la următoarea relație pentru funcția scop:

$$F(\bar{t}, T) =$$

$$= \beta_1 \cdot D_v \frac{\bar{t} \cdot k_1 \cdot \exp(-E_1/RT)}{[1+\bar{t}k_1 \cdot \exp(-E_1/RT)] \cdot [1+\bar{t} \cdot k_2 \cdot \exp(-E_2/RT)]} c_{A_0} +$$

$$+ \beta_2 \cdot D_v \frac{\bar{t} \cdot k_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot \bar{t} \cdot k_2 \cdot \exp(-E_2/RT)}{[1+\bar{t} \cdot k_1 \cdot \exp(-E_1/RT)] \cdot [1+\bar{t} \cdot k_2 \cdot \exp(-E_2/RT)]} c_{A_0} -$$

$$- f(T) \cdot D_v \cdot c_{A_0} \qquad (55)$$

Utilizînd notațiile:

$$a = k_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \qquad (56\ a)$$

$$b = k_2 \cdot \exp(-E_2/RT) \qquad (56\ b)$$

ecuația (55) devine:

$$F(\bar{t}, T) = \beta_1 \cdot D_v \frac{a \cdot \bar{t}}{(1 + a \cdot \bar{t})(1 + b \cdot \bar{t})} c_{A_0} +$$

$$+ \beta_2 \cdot D_v \cdot \frac{a \cdot b \cdot \bar{t}^2}{(1 + a \cdot \bar{t})(1 + a \cdot \bar{t})} c_{A_0} - f(T) \cdot D_v \cdot c_{A_0} \qquad (57)$$

sau

$$F(\bar{t}, T) = D_v \cdot c_{A_0} \left[\frac{a \cdot \bar{t}}{(1 + a \cdot \bar{t})(1 + b \cdot \bar{t})} (\beta_1 + \beta_2 b \bar{t}) - f(T) \right] \qquad (58)$$

Nota III a apărut în Revista de chimie, 27, nr. 7, 1976

Valorile numerice care se iau în calcul sînt:

$c_{A_0} = 10$ mol A/m^3	$E_1/R = 12000$ °K
$c_{R_0} = C_{S0} = 0$ mol/m^3	$E_2/R = 5000$ °K
$k_1 = 5{,}4 \cdot 10^{13}$ s^{-1}	$D_v = 0{,}1$ m^3/s
$k_2 = 1{,}2 \cdot 10^{3}$ s^{-1}	$\beta_1 = 1$ leu/mol R
$f(T) = 0{,}1 \exp(0{,}027\ (T-400))$	$\beta_2 = -0{,}3$ lei/mol S (pierderi)

Introducînd valorile numerice în ecuațiile (56), (57) se obține:

$$a = 5{,}4 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-12000/T) \qquad (58\ a)$$

$$b = 1{,}2 \cdot 10^{3} \cdot \exp(-5000/T) \qquad (58\ b)$$

$$F(\bar{t}, T) = \frac{a \cdot \bar{t}}{(1 + a \cdot \bar{t})(1 + b \cdot \bar{t})} (1 - 0{,}3 \cdot b \cdot \bar{t}) -$$

$$- 0{,}1 \exp(0{,}027(T - 400)) \qquad (59)$$

Exemplul de calcul (4)

Utilizarea metodei variației succesive a variabilelor s-a făcut particularizînd schema logică generală prezentată în figura 12 (nr. 7 al revistei) astfel:

— în blocul (5), determinarea valorilor λ^* s-a făcut printr-o explorare echidistantă cu pasul (distanța între punctele de calcul) de 1 grad K, respectiv 0,5 secunde;

— în blocul (9), criteriul de întrerupere utilizat a fost obținerea în două variații consecutive pe fiecare direcție a aceleași valori x_1, x_0, adică $\bar{t}$ și T (ceea ce înseamnă că s-a atins optimul).

Punctul de start ales a fost $\bar{t} = 73{,}5$ s, $T = 357$ K, în care $F(73{,}5;\ 357) = 0{,}7975$ lei/s.

Aplicînd variația succesivă întîi pe variabila T cu pasul stabilit de 1 grad K și continuînd atît timp cît valoarea funcției scop crește se obțin valorile (în lei/s):

$F(73{,}5;\ 358) = 0{,}8005$	$F(73{,}5;\ 361) = 0{,}8053$
$F(73{,}5;\ 359) = 0{,}8027$	$F(73{,}5;\ 362) = 0{,}8056$ (optim local)
$F(73{,}5;\ 360) = 0{,}8043$	$F(73{,}5;\ 363) = 0{,}8055$

Se observă că peste $T = 362$ K valoarea funcției scop scade din nou. Acest punct $\bar{t} = 73{,}5$ s, $T = 362$ K se va reține pentru variația lui $\bar{t}$. Aceasta se face cu pasul ales 0,5 s în direcția în care valoarea funcției scop crește, adică scăzînd timpul:

$F(73;\ 362) = 0{,}8059$

$F(72{,}5;\ 362) = 0{,}8062$ ș.a.m.d. pînă la $\bar{t} = 53$ s

În tabelul 6 sînt date valorile funcției scop pentru primele 3 variații succesive: pe T, pe $\bar{t}$ și din nou pe T. Sînt încadrate valorile pentru punctul de start (73,5; 357) și următoarele puncte (73,5; 362), (53; 362), (53; 367). Valorile din tabel au fost obținute cu mai multe cifre din care se redau doar primele patru (cu rotunjire); aceasta explică reținerea lui $\bar{t} \div 53$ s, deși în intervalul 52—55 s, funcția scop apare ca avînd aceeași valoare 0,8123 (la temperatura 362 K).

Tabelul 6

VALORI ALE FUNCȚIEI SCOP PENTRU PRIMELE TREI EXPLORĂRI DIN EXEMPLUL (4).

Timp, s	Temperaturi, k										
	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367
73,5	0,7975	0,8005	0,8027	0,8043	0,8053	0,8056	0,8055	0,8048	0,8036	0,8020	0,7999
73,0	0,7975	0,8005	0,8028	0,8045	0,8055	0,8059	0,8058	0,8052	0,8040	0,8024	0,8004
72,5	0,7975	0,8006	0,8029	0,8046	0,8057	0,8062	0,8061	0,8055	0,8045	0,8029	0,8009
72,0	0,7975	0,8006	0,8030	0,8048	0,8059	0,8065	0,8065	0,8059	0,8049	0,8034	0,8015
71,5	0,7975	0,8007	0,8031	0,8050	0,8061	0,8067	0,8068	0,8063	0,8053	0,8039	0,8020
71,0	0,7974	0,8007	0,8032	0,8051	0,8064	0,8070	0,8071	0,8067	0,8057	0,8043	0,8025
70,5	0,7974	0,8007	0,8033	0,8053	0,8066	0,8073	0,8074	0,8070	0,8061	0,8048	0,8030
70,0	0,7974	0,8007	0,8034	0,8054	0,8068	0,8075	0,8077	0,8074	0,8065	0,8052	0,8035
69,5	0,7973	0,8007	0,8035	0,8055	0,8069	0,8078	0,8080	0,8077	0,8070	0,8057	0,8040
69,0	0,7972	0,8007	0,8035	0,8057	0,8071	0,8080	0,8083	0,8081	0,8074	0,8061	0,8045
68,5	0,7972	0,8007	0,8036	0,8058	0,8073	0,8082	0,8086	0 8084	0,8078	0,8066	0,8050
68,0	0,7971	0,8007	0,8037	0,8059	0,8075	0,8085	0,8089	0,8088	0,8081	0,8070	0,8055
67,5	0,7970	0,8007	0,8037	0,8060	0,8077	0,8087	0,8092	0,8091	0,8085	0,8075	0,8060
67,0	0,7969	0,8007	0,8037	0,8061	0,8078	0,8089	0,8095	0,8094	0,8089	0,8079	0,8065
66,5	0,7968	0,8007	0,8038	0,8062	0,8080	0,8092	0,8097	0,8098	0,8093	0,8084	0,8070
66,0	0,7967	0,8006	0,8038	0,8063	0,8081	0,8094	0,8100	0,8101	0,8097	0,8088	0,8074
65,5	0,7966	0,8006	0,8038	0,8064	0,8083	0,8096	0,8103	0,8104	0,8101	0,8092	0,8079
65,0	0,7964	0,8005	0,8038	0,8065	0,8084	0,8098	0,8105	0,8107	0,8104	0,8096	0,8084
64,5	0,7963	0,8004	0,8038	0,8065	0,8086	0,8100	0,8108	0,8111	0,8108	0,8101	0,8089
64,0	0,7961	0,8004	0,8038	0,8066	0,8087	0,8102	0,8110	0,8114	0,8112	0,8105	0,8093
63,5	0,7960	0,8003	0,8038	0,8066	0,8088	0,8103	0,8113	0,8117	0,8115	0,8109	0,8098
63,0	0,7958	0,8002	0,8038	0,8067	0,8089	0,8105	0,8115	0,8120	0,8119	0,8113	0,8102
62,5	0,7956	0,8001	0,8038	0,8067	0,8090	0,8107	0,8117	0,8122	0,8122	0,8117	0,8107
62,0	0,7955	0,8000	0,8037	0,8068	0,8091	0,8108	0,8120	0,8125	0,8126	0,8121	0,8111
61,5	0,7953	0,7998	0,8037	0,8068	0,8092	0,8110	0,8122	0,8128	0,8129	0,8125	0,8116
61,0	0,7950	0,7997	0,8036	0,8068	0,8093	0,8111	0,8124	0,8131	0 8132	0,8129	0,8120
60,5	0,7948	0,7996	0,8035	0,8068	0,8094	0,8113	0,8126	0,8133	0,8135	0,8132	0,8125
60,0	0,7946	0,7994	0,8035	0,8068	0,8094	0,8114	0,8128	0,8136	0,8139	0,8136	0,8129
59,5	0,7943	0,7992	0,8034	0,8068	0,8095	0,8115	0 8130	0,8138	0,8142	0,8140	0,8133
59,0	0,7941	0,7991	0,8033	0,8067	0,8095	0,8117	0,8132	0,8141	0,8145	0,8144	0,8138
58,5	0,7938	0,7989	0,8032	0,8067	0,8096	0,8118	0,8133	0,8143	0,8148	0,8147	0,8142
58,0	0,7935	0,7987	0,8030	0,8067	0,8096	0,8119	0,8135	0,8146	0,8151	0,8151	0,8146
57,5	0,7932	0,7985	0,8029	0,8066	0,8096	0,8119	0,8137	0,8148	0,8154	0,8154	0,8150
57,0	0,7929	0,7983	0,8028	0,8065	0,8096	0,8120	0,8138	0,8150	0,8156	0,8158	0,8154
56,5	0,7926	0,7980	0,8026	0,8065	0,8096	0,8121	0,8140	0,8152	0,8159	0,8161	0,8158
56,0	0,7923	0,7978	0,8025	0,8064	0,8096	0,8122	0,8141	0,8154	0,8162	0,8164	0,8162
55,5	0,7919	0,7975	0,8023	0,8063	0,8096	0,8122	0,8142	0,8156	0,8164	0,8167	0,8166
55,0	0,7916	0,7972	0,8021	0,8062	0,8096	0,8123	0,8143	0,8158	0,8167	0,8171	0,8169
54,5	0,7912	0,7969	0,8019	0,8061	0,8095	0,8123	0,8144	0,8160	0,8169	0,8174	0,8173
54,0	0,7908	0,7966	0,8017	0,8059	0,8095	0,8123	0,8145	0,8161	0,8172	0,8177	0,8177
53,5	0,7904	0,7963	0,8014	0,8058	0,8094	0,8123	0,8146	0,8163	0,8174	0,8180	0,8180
53,0	0,7900	0,7960	0,8012	0,8056	0,8093	0,8123	0,8147	0,8164	0,8176	0,8182	0,8184
52,5	0,7895	0,7956	0,8009	0,8054	0,8092	0,8123	0,8148	0,8166	0,8178	0,8185	0,8187
52,0	0,7891	0,7953	0,8007	0,8053	0,8091	0,8123	0,8148	0,8167	0,8180	0,8188	0,8190

Tabelul 7

MERSUL CALCULELOR LA METODA VARIAȚIEI SUCCESIVE A VARIABILELOR

Nr. crt.	Timpul, s	Temperatura, K	Funcția scop, lei/s	Nr. încercări
1	73,5	357	0,7995	—
2	73,5	362	0,8056	5
3	53,0	362	0,8123	41
4	53,0	367	0,8184	5
5	38,5	367	0,8241	29
6	38,5	371	0,8283	4
7	30	371	0,8314	17
8	30	375	0,8343	4
9	23,5	375	0,8371	13
10	23,5	378	0,8388	3
11	20	378	0,8402	7
12	20	380	0,8410	2
13	17,5	380	0,8417	5
14	17,5	382	0,8424	2
15	15,5	382	0,8429	4
16	15,5	383	0,8432	1
17	15,0	383	0,8433	1
18	15,0	384	0,8434	1
19	14,0	384	0,8436	2
20	14,0	385	0,8437	1
21	13,0	385	0,8439	2
22	13,0	386	0,8439	1
23	12,5	386	0,8440	1

Tabelul 7 prezintă mersul calculelor pînă la atingerea optimului, iar în figura 15 s-a reprezentat punctat acest proces de calcul.

Exemplul de calcul (5)

Utilizarea metodei pantei maxime s-a făcut particularizînd schema logică din figura 13 (nr. 7 al revistei) astfel:

— în blocul (3) valorile derivatelor parțiale s-a calculat numeric:

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{t}} = \frac{F(\bar{t} + \varepsilon, T) - F(\bar{t}, T)}{\varepsilon}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{F(\bar{t}, T + \varepsilon) - F(\bar{t}, T)}{\varepsilon}$$

cu $\varepsilon = 0{,}001$, iar ecuațiile folosite pentru modificarea valorilor variabilelor au fost:

$$\bar{t}^{(i+1)} = \bar{t}^{(i)} + \lambda^* \cdot A$$

$$T^{(i+1)} = T^{(i)} + \lambda^* \cdot B$$

în care:

$$A = \frac{\partial F/\partial \bar{t}}{\sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{t}}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)^2}}$$

$$B = \frac{\partial F/\partial T}{\sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{t}}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)^2}}$$

— în blocul (4), determinarea valorilor λ^* s-a făcut printr-o explorare echidistantă cu pasul 0,1.

Pornind din punctul de start $\bar{t} = 1$ s, $T = 460$ K se obțin valorile derivatelor:

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{t}} = \frac{F(1{,}001; 460) - F(1; 460)}{0{,}001} = -0{,}024$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{F(1; 460{,}001) - F(1; 460)}{0{,}001} = -0{,}014$$

și respectiv:

$$A = -0{,}866, \qquad B = -0{,}499$$

În tabelul 8 se pot observa rezultatele explorării pe această direcție. Astfel se obțin valorile:

$\lambda = 0{,}1 = F(0{,}9;\ 460) = 0{,}4646$

$\lambda = 0{,}2 = F(0{,}7;\ 459{,}9) = 0{,}4700$

$\lambda = 0{,}3 = F(0{,}5;\ 459{,}7) = 0{,}4766$ (optim local)

$\lambda = 0{,}4 = F(0{,}3;\ 459{,}5) = 0{,}4681$

După $\lambda = 0{,}3$ funcția scop scade din nou. Se va reține deci punctul (0,5; 459,7) în care se calculează din nou derivatele și valorile A, B continuîndu-se determinările.

Pentru primele trei explorări calculul se poate urmări în tabelul 8. În tabelul 9 este redat mersul calculelor pînă la atingerea optimului, iar în fig. 15 s-a reprezentat cu linie întreruptă acest proces de calcul.

Tabelul 8

VALORILE DERIVATELOR, PARAMETRILOR ȘI ALE FUNCȚIEI SCOP PENTRU PRIMELE TREI EXPLORĂRI PRIN METODA PANTEI MAXIME

$\frac{\partial F}{\partial \bar{t}}$	$\frac{\partial F}{\partial T}$	A	B	λ	$\bar{t}$, s	T, K	$F(\bar{t},T)$ lei/s,
−0,024	−0,014	−0,866	−0,499	—	1	460	0,4618
				0,1	0,9	460	0,4646
				0,2	0,7	459,9	0,4700
				0,3	0,5	459,7	0,4766
				0,4	0,3	459,5	0,4681
−0,012	−0,013	−0,659	−0,7526	—	0,5	459,7	0,4766
				0,1	0,4	459,6	0,4782
				0,2	0,3	459,5	0,4795
				0,3	0,1	459,2	0,4562
+0,020	−0,013	+0,847	−0,532	—	0,3	459,5	0,4795
				0,1	0,4	459,4	0,4810
				0,2	0,5	459,3	0,4810
				0,3	0,6	459,2	0,4784

Tabelul 9

MERSUL CALCULELOR LA METODA PANTEI MAXIME

Punctul nr.	Timp de staţionare, s	Temperatura, K	Funcţia scop, lei/s	Număr încercări
1	1	460	0,4618	—
2	0,1	459,7	0,4766	4
3	0,3	459,5	0,4795	3
4	0,5	459,3	0,4810	3
5	0,3	459,1	0,4847	3
6	0,5	458,9	0,4868	3
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
39	0,6	450,8	0,5806	3
40	0,5	450,5	0,5833	3
41	1,0	449,7	0,5867	5
42	0,5	449,4	0,5950	4
43	11,4	387,3	0,8440	36
44	11,5	387,3	0,8440	2
45	11,8	386,8	0,8440	4

Observaţii

1. La început există oscilaţii mari ale parametrilor (cu îmbunătăţiri foarte mici ale valorii funcţiei scop) deoarece pasul ales pentru λ, (0,1), a fost prea mare pentru acest punct de start (1; 460); după mai multe oscilaţii de-o parte şi de alta a „crestei", în intervalul 0,3—0,5 s, se găseşte o direcţie pe care înaintarea are loc foarte rapid — în punctul nr. 42 din tabelul 9.

2. Direcţiile succesive de înaintare nu sînt perpendiculare deoarece funcţia scop nu este pătratică, ci o exponenţială destul de dificilă.

*

Cele două valori ale optimului obţinute:

— $F(12{,}5;\ 386) = 0{,}8440$ — metoda variaţiei succesive;

— $F(11{,}8;\ 386) = 0{,}8440$ — metoda pantei maxime;

au parametri diferiţi din următoarele motive:

— funcţia scop este plată în zona extremului;

— la acest patou s-a ajuns din direcţii diferite cu mărimi diferite ale pasului de înaintare.

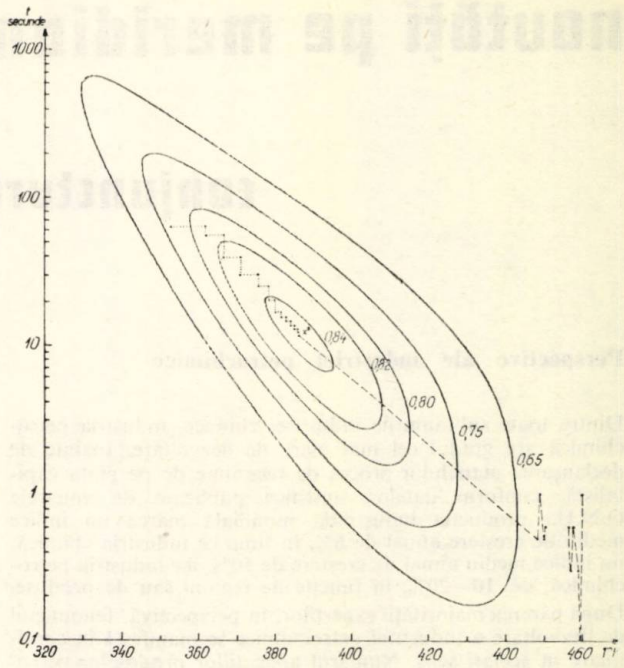


Fig. 15. Reprezentarea modului de lucru al metodelor din exemplul 4 (. . . variaţia succesivă a variabilelor) şi din exemplul 5 (— — — metoda pantei maxime)

Datorită volumului mare de lucru calculele s-au efectuat folosind calculatorul (cu programe scrise în limbajul ALGOL 60). Curbele de nivel din figura 15 s-au trasat cu un dispozitiv de trasare cuplat la calculator (plotter). Este evident că nu se pot utiliza astfel de metode de optimizare multidimensionale fără a apela la calculatoare electronice.

*

Această serie de „Metode de optimizare" a prezentat numai cîteva dintre metodele simple. În prezent are loc o dezvoltare foarte rapidă a metodelor de optimizare care se îmbunătăţesc continuu. În literatură există un număr foarte mare de metode şi variante, număr ce creşte rapid.

C. V. RADU

Institutul Politehnic Bucureşti
Facultatea de inginerie chimică
Catedra organizare şi conducere industrială

* * *

IN cursul semestrului recent încheiat, în unităţile aparţinînd Ministerului Industriei Chimice au fost introduse în fabricaţia curentă 154 produse şi sortimente noi, dintre care 38 au fost realizate în avans faţă de termenele planificate. Dintre cele mai importante se remarcă fibrele acrilice antistatizate cu produse indigene, protecţii anticorosive pe bază de răşini sintetice rezistente din punct de vedere chimic şi termic, noi sortimente de fibre poliesterice, coloranţi de sulf pentru industria textilă, uleiul sulfatat pentru ungerea pieilor, noi tipuri de vopsele şi lacuri pentru lemn şi metal, lubrifianţi, schimbătoare de căldură, importante cantităţi de piese de schimb. Şi în această perioadă s-au evidenţiat rezultatele preocupărilor constante pe linia valorificării în producţie a cercetărilor efectuate în institutele noastre de profil, reflectată în faptul că tehnologiile de fabricaţie pentru toate produsele noi asimilate în prima jumătate a anului în întreprinderile chimice au fost elaborate de specialiştii români.

Ampla acţiune de diversificare a producţiei, desfăşurată în primele şase luni ale anului permite industriei chimice să pună la dispoziţia economiei naţionale produse de mare utilitate a căror valoare se apropie de 2 miliarde lei anual.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Perspective ale industriei petrochimice

Dintre toate subramurile industriei chimice, industria petrochimică are gradul cel mai mare de dezvoltare. Înainte de declanşarea actualului proces de recesiune de pe piaţa capitalistă, conform datelor statistice publicate de anuarele O.N.U., producţia industrială mondială marca un indice mediu de creştere anual de 6%, în timp ce industria chimică, un indice mediu anual de creştere de 10%, iar industria petrochimică, de 10—20%, în funcţie de regiuni sau de produse.

După părerea majorităţii experţilor, în perspectivă, fenomenul de dezvoltare a industriei petrochimice se manifestă în continuare în acelaşi sens. Numărul aplicaţiilor produselor petrochimice creşte tot mai mult aşa încît aprecierea făcută de unii experţi că în perioada 1976—1995 producţia industriei petrochimice mondiale se va dubla la fiecare opt ani, iar după această perioadă la fiecare cinci ani nu apare de loc exagerată. În comparaţie cu situaţia actuală, în care pe baza datelor ONUDI numai 3% din producţia mondială de ţiţei şi 6% din cea de gaze naturale sînt valorificate pe linia petrochimiei, la sfîrşitul acestui secol se prevede că industria petrochimică va absorbi 20% din cantitatea de ţiţei şi 30% din cantitatea de gaze naturale ce se va extrage la acea dată. Un alt criteriu care poate caracteriza poziţia industriei petrochimice îl constituie volumul investiţiilor afectat acestei subramuri a industriei chimice. În ultimii ani, în ţările capitaliste marile întreprinderi petrochimice investesc anual, între 12 şi 15% din cifra lor de afaceri pentru dezvoltarea acestui sector. La această cotă, mai trebuie adăugate şi cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare, care reprezintă aproximativ 4% din cifra de afaceri, precum şi cheltuielile legate de combaterea sau prevenirea poluării mediului înconjurător, care reprezintă încă 5—6% din cifra de afaceri, astfel încît, pe ansamblu, cota-parte aferentă dezvoltării variază între 20 şi 25%.

O trăsătură caracteristică a industriei petrochimice este faptul că dezvoltarea se bazează pe o creştere substanţială a productivităţii muncii. Astfel, capacitatea de producţie a instalaţiilor de piroliză a crescut în mai puţin de două decenii de la 15 000 t/an etilenă la 500 000 t/an. În această situaţie, în care capacităţi de zeci de ori mai mari sînt conduse de un număr constant de lucrători, investiţia specifică pe salariat a crescut considerabil. Astfel, pe viitoarele platforme petrochimice ce urmează a fi construite în Arabia Saudită noile uzine vor costa peste 500 000 dolari pe salariat.

Ca şi alte sectoare industriale, industria petrochimică a cunoscut în ultimii doi ani dificultăţi conjuncturale. În anul 1974, majoritatea întreprinderilor petrochimice din lumea occidentală au prezentat cifre de afaceri şi beneficii record. Considerate foarte afectate de creşterea preţului ţiţeiului, aceste întreprinderi au reuşit într-un climat de semipenurie şi de cereri susţinute să majoreze considerabil preţurile. Astfel, la una dintre întreprinderile petrochimice din Franţa, la o creştere a cifrei de afaceri a anului 1974 cu 88%, faţă de anul 1973, 9% corespunde creşterii tonajului de produse livrate şi 7% creşterii preţurilor.

În anul 1975, situaţia s-a modificat sensibil. Astfel, una dintre importantele subgrupe ale industriei petrochimice, şi anume cea a fibrelor sintetice, a suferit o scădere sensibilă a consumului, întreprinderi mari specializate, ca Rhône Poulenc în Franţa, Akzo în Olanda şi altele, reducînd sensibil programul de lucru al instalaţiilor. Astfel de situaţii au generat reducerea producţiei la produsele primare, multe instalaţii de piroliză funcţionînd în anul 1975 cu 50—60% din capacitatea lor nominală. În Franţa, de exemplu, faţă de o capacitate instalată de 2,5 mil. t etilenă nu s-a produs în anul 1975 mai mult de 1,3 mil. t. Această situaţie de nefolosire a capacităţilor de producţie a dus în mod inerent la revizuirea planurilor de investiţii în multe ţări capitaliste. Astfel, în numai cîteva luni, circa 12 proiecte de instalaţii de piroliză ale unor ţări din Europa de vest şi din Japonia au fost anulate sau decalate, pentru a nu se crea supercapacităţi de producţie, deoarece numai în perioada 1971—1973, ţările vest-europene şi-au mărit capacitatea de piroliză cu 52%, respectiv de la 8,2 la 12,6 mil. t etilenă/an, depăşind capacitatea S.U.A. (11,2 mil. t) şi cea a Japoniei (3,9 mil. t), iar la mijlocul anului 1973 ele intenţionau să-şi mărească capacitatea cu încă aproape 4 mil. t pînă în anul 1977.

Pe ansamblul întregii industrii petrochimice mondiale nu se remarcă însă o stagnare a investiţiilor. Imediat după creşterea preţului petrolului, respectiv odată cu decalarea sau anularea unor proiecte în ţările dezvoltate, au apărut noi proiecte de dezvoltare a industriei petrochimice în ţările producătoare de ţiţei din Orientul Mijlociu. Conform estimărilor făcute de revista britanică Chemical Insight, la sfîrşitul anului 1974 volumul capacităţilor proiectate pentru etilenă în această regiune a atins 4,7 mil. t, iar pentru amoniac 10,7 mil. t. Deşi o mare parte din aceste proiecte au fost abandonate, nu se poate trage concluzia că regiunile respective, care acumulează beneficii foarte mari din extracţia şi exportul ţiţeiului, nu-l vor valorifica pe plan local.

Deşi din catitatea de ţiţei supusă prelucrării în rafinării numai 6—7% sînt prelucrate mai departe în petrochimie, industria petrochimică ocupă o pondere importantă în ansamblul industriei chimice. Numărul de lucrători din industria petrochimică este de trei ori mai mare decît cel din rafinării, iar valoarea adăugată prin prelucrare este de peste două ori mai mare în industria petrochimică decît în rafinării. Valoarea investiţiilor necesare realizării actualei industrii petrochimice mondiale este de două ori mai mare decît cea care a fost necesară construirii tuturor rafinăriilor din lume.

Istoria mondială a petrochimiei este scurtă. În anul 1920, numai două firme nord-americane, Esso şi Union Carbide, realizau produse petrochimice. Producţia ambelor firme atingea 75 t/an. Cercetările efectuate în preajma şi în timpul celui de-al doilea război mondial au dus la o dezvoltare rapidă a producţiei şi a consumului de materiale sintetice. În Europa, în anul 1942, englezii au început o producţie industrială de etilenă de 6 000 t/an. În prezent, 97% din totalul produselor organice realizate în S.U.A. şi 90% din totalul produselor organice realizate în Europa provin din petrochimie, volumul global anual al industriei petrochimice mondiale depăşind 50 mil. t. În afara produselor organice propriu-zise, industria petrochimică a cunoscut o amplă dezvoltare şi pe linie anorganică. Folosind hidrocarburile ca sursă de hidrogen, mari instalaţii de amoniac utilizează gazele naturale sau fracţiunile inferioare ale produselor petroliere, aşa încît pe multe platforme petrochimice au apărut, alături de instalaţii de piroliză, şi instalaţii de amoniac, acid azotic, uree, azotat de amoniu, fosfat de amoniu etc. În perspectivă, se pune problema în ce regiuni se va dezvolta mai mult petrochimia. Majoritatea specialiştilor este de părere că produsele intermediare de bază, ca metanolul şi amoniacul, se vor dezvolta în zonele în care există zăcăminte de gaze naturale, de unde, odată produse, vor fi transportate spre centrele de consum. S-a demonstrat de asemenea că polietilena şi alţi polimeri care folosesc materii prime petrochimice pot fi produse în condiţii mai avantajoase în zonele în care există zăcăminte de ţiţei.

Chimia și prognoza tehnologică

La sfîrșitul anului 1975, Departamentul economic al Companiei nord-americane Mac Graw Hill a inițiat o nouă anchetă previzională cu privire la prognoza tehnologică consultînd 350 de experți care lucrează în 141 de întreprinderi industriale sau agenții guvernamentale. Rezultatele acestei anchete au fost prezentate pe sectoare, indicîndu-se pentru fiecare inovație tehnologică anul în care se apreciază că aceasta va deveni realizabilă din punct de vedere tehnic, anul în care se apreciază că va deveni realizabilă din punct de vedere economic și, în sfîrșit, anul în care va deveni o aplicație curentă. Din compararea acestor date cu cele obținute în ancheta efectuată în anul 1972, rezultă că în ultimii trei ani previziunile experților s-au schimbat în mod substanțial.

Acestui fenomen i s-au dat numeroase explicații. Astfel, procesul de recesiune a provocat reduceri importante de cheltuieli afectate cercetării și dezvoltării, întîrziind astfel realizarea programelor inițiale.

Una dintre explicațiile posibile și se pare că cea mai plauzibilă constă în aceea că criza de energie a modificat radical tendința de dezvoltare, apărînd noi orientări, ca utilizarea energiei solare la încălzirea locuințelor, valorificarea deșeurilor prin noi metode și alte probleme legate de mediul înconjurător, ceea ce a dus la concluzia că unele obiective ce urmau a fi realizate într-un viitor mai îndepărtat se prevede a fi realizate în viitorul apropiat.

În cadrul acestei anchete cele mai interesante previziuni sînt făcute pentru industria chimică. Pornindu-se de la faptul că începînd din acest an au apărut pe piață, la prețuri competitive, materiale plastice necombustibile, experții apreciază că pînă în anul 1990, pornindu-se de la monomeri, se vor putea realiza direct obiecte finite din polimeri. Tot pentru același an se prevede obținerea de polimeri capabili să suporte temperaturi de peste 500 °C, iar pentru anul 1982, realizarea de polimeri folosind ca materii prime alte surse decît țițeiul.

Pentru anul 1985, se prevede fabricarea de automobile din polimeri, iar pentru anul 2030, de trenuri din polimeri; pentru anul 2 000 se prevede realizarea de polimeri nutritivi și de cupole din materiale plastice pentru orașe; pentru anul 1985 realizarea de înlocuitori sintetici ai sîngelui, precum și confecții din fibre sintetice care să reacționeze singure la modificarea temperaturii exterioare, modificîndu-și în mod corespunzător structura proprie.

Pentru anul 1981, se apreciază că desalinarea apei de mare va deveni atît de avantajoasă din punct de vedere economic, încît va fi posibilă utilizarea apei pentru fertilizarea unor regiuni aride și secetoase de pe malul mărilor.

Un alt domeniu în care se apreciază că se vor face aplicații chiar în cursul acestui deceniu îl constituie obținerea clorului și a aluminiului prin procedee care să consume cantități de energie electrică mai mici. Compania italiană Oronzio de Nora a prezentat la sfîrșitul anului trecut un referat în acest sens la Congresul mondial al electrochimiei, care a avut loc în Mexic.

Anul 1990 se consideră limita maximă pînă cînd se vor realiza instalații pentru produse chimice fără nici un fel de efect poluant, respectiv cu un așa-numit grad de poluare zero.

Industria de medicamente va produce în deceniul următor catalizatori pentru îmbunătățirea memoriei, medicamente pentru controlul chimic al îmbătrînirii, principii active care stimulează reconstituirea organelor, noi principii active extrase din organismele marine etc.

În domeniul fibrelor sintetice se apreciază că se vor realiza în aceeași perioadă fibre care își modifică culoarea, fibre care reunesc cele mai bune proprietăți ale celor naturale, fibre cu proprietăți germicide etc.

Pentru locuințe pînă în anul 1985 se vor realiza geamuri capabile să-și modifice gradul de transmisie a luminii în funcție de gradul de iluminare la care sînt expuse, și se vor folosi mai pe larg unele materiale plastice ușoare și rigide, de tipul poliuretanului și polistirenului.

De asemenea se prevede valorificarea superioară a deșeurilor urbane, iar pînă în anul 1990, asigurarea funcționării instalațiilor pentru condiționarea aerului din locuințe cu ajutorul energiei solare.

Abia în anul 1992 se prevede că vor deveni economice marile platforme marine pe care se vor putea monta mașini sau chiar instalații submarine în întregime automatizate. În acest domeniu, lucrările se găsesc într-o fază foarte avansată, în Italia existînd deja proiecte pentru insule plutitoare care pot suporta un aeroport, o centrală electrică și o uzină chimică. Costul pe metru pătrat al unei astfel de insule plutitoare este încă ridicat (5000—7000 dolari/m^2), dar se apreciază că în anii care urmează se vor găsi soluții mai economice.

În ceea ce privește valorificarea mărilor și a oceanelor s-au făcut următoarele prognoze:

— În anul 1985 se va începe exploatarea minereurilor de pe fundul mărilor și al oceanelor. În anul 1990 se vor extrage metale din apa mărilor și a oceanelor. În anul 2000 se va recupera din oceane uraniul necesar centralelor electrice. În anul 2050 se va obține energie pornind de la fenonenele oceanice (exploatarea curenților, diferențelor de temperaturi la adîncimi diferite etc.).

În domeniul transporturilor terestre, se apreciază că automobilele electrice vor fi realizabile din punct de vedere economic în anul 1983, dar răspîndirea pe scară largă a acestor vehicule va dura șapte ani.

În domeniul energetic, se apreciază că în anul 1985 va fi posibil de realizat un turboalternator de 2 000 MW față de cel mai mare turboalternator construit pînă în prezent de 1 300 MW.

Referitor la centralele termonucleare, pentru anul 1980 se prevede că procesul de îmbogățire a uraniului prin centrifugare va deveni economic.

Cele mai importante realizări se prevăd a se realiza în biologie. Pentru anul 1985 se prevăd îmbunătățiri majore în domeniul medicamentelor perorale folosite împotriva diabetului; pentru anul 1990 se prevede crearea primelor forme primitive de viață artificială, iar pentru anul 2000 se prevede realizarea unei imunizări împotriva radiațiilor.

În domeniul electronicii, se prevede pentru anul 1990 folosirea calculatoarelor pentru traducerea automată a tuturor textelor în diferite limbi. Pentru anul 1982, se apreciază că vor fi folosite televizoare cu o grosime de numai cîțiva centimetri, datorită utilizării de tuburi catodice plate, iar în următorii trei ani, respectiv pînă în 1985, se vor construi televizoare microminiaturizate, precum și roboți programabili. Primii roboți vor fi utilizați la manipularea și aprovizionarea cu piese, iar următorii, mai complecși, vor fi adaptați la observarea și controlul proceselor de producție.

Una dintre cele mai mari realizări constă în folosirea mijloacelor electronice, pînă în anul 1980, pentru crearea de sisteme de previziune a cutremurelor de pămînt.

Pe linia luptei împotriva criminalității, se prevede ca pînă în 1979 să devină posibilă identificarea electronică a vocii, iar pînă în anul 1990, realizarea unor metode de înregistrare audiovizuale, fără piese mobile.

Industria aerospațială va crea dispozitivele necesare pentru crearea unei baze temporare pe lună pînă în anul 1995, pentru aterizarea pe Marte pînă în anul 2020 și pentru crearea unor baze permanente pe lună pînă în anul 2025.

În toate previziunile enumerate, industria chimică va trebui să-și aducă o contribuție majoră prin realizarea unor produse noi, prin folosirea unor materii prime sau a unor tehnologii noi.

tehnico-științifice

Fosfat monoamoniacal praf

Procedeul Gardinier de fabricare a fosfatului monoamoniacal praf se caracterizează prin faptul că necesită o construcție specială a reactorului de amonizare de tip injector, care folosește căldura de reacție pentru evaporarea apei, materialul obținîndu-se sub formă de topitură. Acesta este amplasat în vîrful unui turn suficient de înalt, astfel încît, picăturile fin divizate de fosfat de amoniu în căderea lor liberă să aibă timp să se solidifice.
Procedeul inițial, studiat și pus la punct în anul 1972 într-o instalație-pilot construită în cadrul fabricii Secadour de la Le Boucau - Franța, a suferit pe parcurs o serie de perfecționări, care au avut în vedere, în special, modul de recuperare a materialului fin și a amoniacului nereacționat din gazele reziduale. Astfel, pentru a reduce viteza gazelor, camera de desprăfuire a fost înlocuită cu un ciclon. Ulterior, s-au adus unele îmbunătățiri și construcției reactorului, cea mai importantă fiind montarea unei camere de expansiune direct deasupra acestuia, pentru a reduce astfel viteza gazelor și a putea colecta praful în turnul propriu-zis.
Se susține că în acest mod se pot elimina camera de desprăfuire, ciclonul și turnul de spălare umedă a gazelor. Aceste modificări aduse procedeului inițial, după mai multe luni de experimentare, au avut bune rezultate în procesul de fabricare a fosfatului monoamoniacal. În cazul sulfat-fosfatului de amoniu, care se obține alimentînd în reactor un amestec de acid fosforic și sulfuric, este necesar a se menține în funcțiune întregul sistem de desprăfuire a gazelor, inclusiv turnul de spălare.
Dimensiunea granulelor este cuprinsă între 0,1 și 1 mm.
Dacă reactorul se montează în gura unui tambur obișnuit de granulare, topitura de fosfat de amoniu este stropită pe un pat de material care se recirculă, obținîndu-se în acest mod granule de dimensiunile dorite.

Recuperarea uraniului din roci fosfatice

Freeport Chemical din S.U.A. a publicat un studiu privind posibilitatea recuperării uraniului rezultat ca subprodus în fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. La baza acestor lucrări a stat cercetarea de laborator și pilot efectuată în cadrul fabricii de acid fosforic de la Uncle Sam. Rezultatele bune obținute urmează a fi examinate și din punct de vedere economic, ținînd seamă în același timp și de cererea mare de uraniu pe piața internă. Produsul rezultă sub forma unei turte galbene de U_3O_8.

Limitarea conținutului de clorură de vinil în aer și apă

Agenția pentru protecția mediului înconjurător din S.U.A. a propus să se limiteze conținutul de clorură de vinil din aer și apă, în instalațiile industriale, la 10 p.p.m. S-a estimat că pentru a asigura această valoare fabrici existente, care produc dicloretilenă, clorură de vinil și policlorură de vinil, trebuie să cheltuiască 198 mil. dolari pentru a reduce emisia în aer și 83 mil. dolari pentru controlul emisiei în apă. Costurile de operare anuale pentru aceste fabrici vor fi de 70 mil. dolari pentru a se asigura impurificarea aerului la limita propusă și, respectiv, 17 mil. pentru reducerea poluării apei.

Efectul pesticidului Kepone asupra sănătății

Medical College of Virginia din S.U.A. studiază, pe baza unui contrat încheiat cu National Institute of Environmental Health Sciences, influența pe care o are pesticidul Kepone asupra stării sănătății muncitorilor care lucrează în instalațiile de fabricare a acestuia.
La mai mult de jumătate din cei 110 muncitori de la fabrica din Hopewell, Virginia, s-a găsit în sînge un conținut ridicat de produs. Dintre aceștia 20 au fost spitalizați din cauza unor simptome neurologice. În momentul de față nu se cunoaște tratamentul adecvat pentru înlăturarea efectelor pesticidului.
Cercetătorii de la colegiul amintit studiază și interpretează datele privind efectele toxice ale produsului, concomitent cu stabilirea tratamentului corespunzător acestei toxicități.

Analog al ligninei sintetizat în Japonia

Institutul de cercetări pentru produse industriale din Japonia a descoperit un material plastic biodegradabil, care se descompune sub influența microorganismelor, atunci cînd este îngropat în pămînt. Caracterizat ca un produs de sinteză, echivalent cu lignina, noul material s-a dovedit a fi complet stabil la lumina soarelui, în comparație cu alte produse similare care sînt sensibile și se deteriorează printr-o expunere îndelungată la raze ultraviolete.

Un nou derivat al streptomicinei

Cercetătorii de la Institutul tehnologic din Massachusettes, S.U.A., au descoperit și au fabricat un derivat nou al streptomicinei, denumit streptomutin A. Antibioticul se obține prin izolarea mai întîi a tulpinei de mutand din bacteria Streptomyces griseus, care nu poate produce streptomicină fără adiție de streptidină, în cazul de față 2-deoxistreptidină.
Studiile preliminare au arătat că noul derivat este un antibiotic împotriva organismelor gram-pozitive și gram-negative responsabile pentru producerea unor maladii ale omului.

Reducerea consumului de energie în industria chimică

Datorită creșterii continue a costului energiei și a faptului că industria chimică este o mare consumatoare, în ultimii doi ani problema reducerii consumului de energie în industria chimică s-a pus pe plan mondial cu toată acuitatea, căutîndu-se soluții noi sau chiar procedee noi cu un consum mai redus.
La începutul lunii aprilie a avut loc la Glasgow, în Anglia, o conferință pe tema „Chimia și energia", în care s-au prezentat rezultatele obținute pînă acum în acest domeniu.
O parte din lucrările prezentate au demonstrat eficiența cercetărilor axate pe găsirea unor noi catalizatori menîți să permită realizarea de produse chimice cu un consum mai redus de energie, un exemplu caracteristic constituindu-l obținerea metanolului prin procedeul ICI de joasă presiune cu catalizatori de cupru-zinc-aluminiu.
O altă direcție de cercetare pentru obținerea de produse cu un consum redus de energie este cel al polimerilor anorganici, care prezintă o stabilitate termică și o rezistență la oxidare superioară polimerilor organici.
S-au prezentat mai multe referate în legătură cu posibilitățile de sinteză a clorului printr-un procedeu neelectrolitic. În acest sens, pe baza unor studii recent efectuate s-a afirmat că prin obținerea clorului din clorura de amoniu, chiar cu un randament de 30%, consumul de energie este de 16 GJ/t clor, față de 21 GJ/t cît este necesar pentru obținerea clorului electrolitic.
Reacția dintre clor și etilenă pentru formarea dicloretanului în procesul de fabricare a clorurii de vinil este o reacție exotermă, dar căldura, fiind degajată la temperaturi joase, este greu de recuperat.
În ipoteza în care cu ajutorul unui nou catalizator s-ar crea condiții de reacție

care să permită valorificarea acestei călduri, se apreciază că aceasta ar fi suficientă pentru sublimarea clorurii de amoniu rezultată la fabricarea sodei amoniacale.

Cercetări susținute se desfășoară și pe linia obținerii aluminiului și a altor produse mari consumatoare de energie. Specialiștii în domeniul energiei atrag atenția consumatorilor industriali că epoca aprovizionării cu energie ieftină s-a terminat acum doi ani. Datorită acestei situații, în țările din Europa de vest s-au elaborat studii privind dezvoltările energetice în perioada 1975—1985. Din analiza acestora se desprinde faptul că în perioada menționată țările vest-europene vor trebui să investească 300 miliarde dolari (valoare 1973) pentru a dezvolta resursele energetice naționale, sumă care reprezintă 2,5% din produsul național brut, față de 1,5% cît s-a cheltuit în perioada 1965—1970.

Din cele 300 miliarde dolari se prevede că 180 miliarde vor fi afectate producerii de energie electrică, din care 120 miliarde dolari în sectorul nuclear.

Din aceleași studii rezultă că investițiile afectate explorării și producției țițeiului cresc foarte puțin, respectiv de la 26 miliarde dolari în perioada 1975—1980, la 26,400 miliarde dolari în perioada 1980—1985, ca urmare a dificultăților de exploatare a petrolului submarin din Marea Nordului. De aceea, previziunile privind creșterea producției de energie electrică s-au bazat pe utilizarea mereu crescîndă a cărbunelui și pe o dezvoltare deosebită a energiei nucleare, mai ales în R.F. Germania și în Franța. Energia electrică obținută cu ajutorul centralelor nucleare nu este încă ieftină și nu sînt șanse ca în viitorul apropiat prețul de cost să se reducă, deoarece în perspectivă prețul uraniului nu va scădea datorită cererilor mereu în creștere. Din studii recent întocmite rezultă că randamentul termic total în producerea energiei pornind de la combustibili fosili nu este decît de 35%, iar dacă se iau în considerare și pierderile de transport și de distribuție randamentul scade la 30%. Există opinia că supergeneratorii vor putea atinge un randament termic de 40%.

O altă problemă cu pondere importantă în costul energiei o constituie costul transportului acesteia. Dintr-o analiză făcută rezultă că pentru o aceeași cantitate de energie și pe o aceeași distanță de transport, luînd costul transportului de produse petroliere pe conducte egale cu unitatea, rezultă următoarele costuri comparative:

2,5 pentru gaze combustibile pe conductă;
5,5 pentru cărbune transportat cu trenul;
17 pentru energia electrică transportată pe o linie de 500 kV.

Din examinarea acestor cifre rezultă că este mult mai avantajos a se amplasa o centrală termoelectrică în apropierea consumatorului, decît în apropierea resurselor de materii prime, întrucît transportul energiei electrice este mai scump decît al combustibilor folosiți la obținerea acesteia.

Din aceleași motive, în perspectivă, odată cu dezvoltarea producției de energie nucleară ideea transportului energiei sub formă de hidrogen, prin conducte, cîștigă din ce în ce mai mult teren.

O altă concluzie care se poate desprinde din aceleași cifre constă în faptul că apare mai avantajoasă gazeificarea cărbunilor la gura minei și transportul gazelor obținute prin conductă, decît transportul cărbunelui în vrac.

Energia nucleară va fi principala sursă care va acoperi în următorii zece ani nevoile energetice ale țărilor membre ale Pieței comune. Astfel, exprimată în tone echivalente de petrol (t.e.p.) producția de energie nucleară va crește de la 16 mil. t.e.p. în 1974, la 182—189 mil. t.e.p. în anul 1985.

Costul producerii energiei electrice din energia nucleară a atins în 1974 25 $/t.e.p., dar în anul 1985 va atinge 40—65 $/t.e.p.

ieftină în anul 1985, revenind la prețuri de peste 4 $/baril, urmat de gazele naturale, al căror preț va crește de la 8 $/t.e.p. în 1974 la 25—50 $/t.e.p. în 1985. În rezumat, prețurile barilei vor varia de la 7 dolari în cazul țițeiului importat, la 4 dolari în cazul lignitului și la 11 dolari în cazul cărbunelui. În tabelul 1 se indică în tone echivalente de petrol producția de energie și costul unei t.e.p., în dolari, în țările membre ale Pieței comune:

Noi tehnologii

În ceea ce privește *electroliza soluției de clorură de sodiu*, compania japoneză Asahi a publicat recent rezultatele obținute industrial prin folosirea unei noi diafragme, pe parcursul unui an.

Celulele de electroliză au fost echipate inițial cu o membrană schimbătoare de ioni, pusă la punct de companiile Diamond și Du Pont sub denumirea de Nafion. Apoi aceste membrane au fost înlocuite cu membrane proprii, obținute din acizi perfluorocarboxilici, care prezintă simultan o stabilitate chimică deosebită și o rezistivitate electrică extrem de mică.

Paralel, compania Asahi a pus la punct un nou procedeu pentru evaporarea sodei caustice, care permite obținerea unei soluții cu 48—50% NaOH cu un consum foarte redus de abur. Noul procedeu se bazează pe valorificarea căldurii degajate în timpul electrolizei, care are loc la 90 °C. Consumurile de energie pentru obținerea unei tone de sodă caustică de 48% sînt date în tabelul 2 (în comparație cu cele obținute prin alte procedee):

Tabelul 1

	1974		1985	
	producție, mil. t.e.p.	cost, $/t.e.p.	producție, mil t.e.p.	cost, $/t.e.p.
Cărbune	157	65	161—166	80
Lignit	26	26	30	30
Țiței	11	11	111—161	30—70
Gaze naturale	130	8	150—165	25—50
Energie nucleară	16	25	182—189	40—65
Energie hidroelectrică	28	—	34	—
Total	368		668—745	

În ceea ce privește costul tonei de țiței extras de către țările membre ale Pieții comune, acesta va crește de la 11 $/t în 1974, cînd s-au extras în total 11 mil. t, la 30—70 $/t în 1985, cînd se apreciază că se vor extrage între 111 și 161 mil. t. În ceea ce privește cărbunele, prețul mediu al acestuia în țările membre ale Pieței comune se va ridica de la 65 $/t.e.p. în 1974, cînd s-au extras 157 mil. t.e.p., la 80 $/t.e.p. pentru o producție de 160—166 mil t.e.p. în anul 1985. Rezultă că, în această situație, cărbunele, la un echivalent de 11 $/baril, va fi cea mai scumpă energie produsă în Europa. În țările vest-europene lignitul va fi energia cea mai

Tabelul 2

	Procedeul Asahi	Procedeul cu diafragmă optim	Procedeul cu mercur optim
Energie electrică pentru electroliză, kW/h	2 700	2 300	3 100
Abur, t	0,4	3,5	0,1
Cost total, yeni (10 yeni/kWh 3000 yeni/t abur)	28 200	33 500	31 300

Caracteristica principală a noii membrane Asahi constă în faptul că permite folosirea unei densități mari de curent (40—50 A/dm²) pe suprafețe de pînă la 3 m². În aceste condiții, o singură celulă de electroliză poate produce 10 000 t/an sodă caustică la un cost de investiții relativ redus.
O instalație de sodă caustică de 100 000 t/an este estimată la 8 miliarde yeni.
Consumul mediu de energie electrică pe tona de sodă caustică este de 3 410 kWh, la o densitate de curent de 50 A/dm², respectiv la o tensiune de electroliză de 4,15 V. Folosind însă o densitate de curent de 40 A/dm², respectiv o tensiune de electroliză de 3,8 V, consumul de energie electrică pe tona de sodă este de 3 210 kWh, cu randament de curent de 81%. Cota de înlocuire a membranelor este de 0,2%/an.
Trebuie subliniat faptul că soda rezultată din această instalație a fost întrebuințată la fabricarea viscozei și a altor produse unde calitatea sodei limitează folosirea ei. Conținutul în clorură de sodiu al soluției de sodă de 48% este de sub 100 p.p.m., iar conținutul în oxigen al clorului rezultat la electroliză este sub 0,5%.

★

În procedeul Sohio de *fabricare a acrilonitrilului din propilenă și amoniac*, compania japoneză Nitto Chemical Industry a pus la punct un nou catalizator, care permite obținerea produsului finit cu o puritate mai ridicată și cu un randament mai bun și asigură realizarea unor cantități mai reduse de produse secundare. Noul catalizator denumit NS 733 A a fost introdus în luna mai 1975 în reactorul instalației de acrilonitril de la Otake. Se afirmă că prin folosirea noului catalizator se reduc costurile acrilonitrilului cu circa 22 f/t.

★

Folosirea drojdiei *Toprina* (procedeu British Petroleum) pentru *obținerea de petroproteine* a fost analizată, sub aspectul efectului nutritiv, de către Institutul de cercetări pentru nutriție și alimentație din Olanda. Din experimentările făcute pe animale de laborator a rezultat că pentru compensarea raportului calciu-fosfor trebuie adăugată drojdiei furajere și clorură de calciu. De asemenea, trebuie compensată deficiența de cupru și seleniu, precum și cea de potasiu. Din experimentarea Toprinei pe 29 de generații succesive de animale s-a constatat un efect negativ în ceea ce privește cancerigenitatea, mutagenitatea și terato-genitatea. De asemenea, nu s-au descoperit efecte negative privind mortalitatea, viteza de creștere, compoziția hematologică etc.

·cooperare-dezvoltare

La sfîrșitul lunii martie a intrat în funcțiune la Poplar — Anglia o instalație pentru fabricarea anuală a 1000 t indigo, care aparține societății Gerald Cooper Chemicals. Procedeul existent a fost complet reconsiderat și reproiectat, la baza lucrărilor stînd cercetările întreprinse de City University - Londra, care asigură protecția mediului înconjurător în limitele legilor în vigoare. Prețul de vînzare al produsului finit în sectorul particular ajunge la 40 dolari/kg.

★

Societatea Snamprogetti efectuează pentru Northwest Ecuador un studiu de fezabilitate privind construirea unei fabrici de amoniac cu o capacitate de 330 000 t/an.
Instalația, al cărei cost estimat este de 152 mil. dolari, va utiliza drept materie primă gazele naturale din zona Golfului Guayaquil.

★

În cadrul acordului de colaborare semnat între societatea vest-germană Salzgitter și Intreprinderea sovietică de comerț exterior technia Shimport, se va construi în U.R.S.S., în apropiere de Gorki, o fabrică care va produce etilenoxid și glicol. Valoarea contractului este de 200 mil. D.M. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1979.

★

Suedia va pune la dispoziție know-howul pentru realizarea la Bihar — India a unei instalații care va produce anual 300 t nicotinamidă. Valoarea contractului este de 85 mil. Rs. Ca materie primă se va utiliza alcoolul excedentar pe platformă, precum și acidul azotic și amoniacul care se produc în cadrul fabricilor de la Sindri și Barauni ce aparțin societății Fertiliser Corporation of India.

★

În R. P. Polonă, la Wloclowek, societatea Petrocarbon construiește, pe baza unui contract semnat cu Polimex — Cekop, un complex la „cheie" pentru producerea anuală a 200 000 t policlorură de vinil, precum și a unor cantități importante de sodă caustică și diverși solvenți. Darea în funcțiune va avea loc în septembrie 1979.
Pentru realizarea acestui mare combinat, Banca londoneză Lloyds Bank acordă băncii poloneze Bank Handlowy un împrumut de 125 mil. lire sterline.

★

La Talkha — Egipt au intrat în funcțiune, la parametrii proiectați și stipulați în contract, trei instalații de acid azotic aparținînd societății egiptene Societé El Nasr d'Engrais et d'Industries Chimiques și care au fost construite de către Friederich Uhde.
Fabrica lucrează după procedeul care realizează arderea amoniacului la presiunea atmosferică, iar absorbția la presiune medie. Capacitatea de producție este de 700 t/zi acid azotic 100%, la o concentrație de circa 57%.
În următorii doi ani, urmează să se monteze pe aceeași platformă cea de-a patra fabrică de acid azotic, identică cu celelalte trei.

★

În Olanda, la Van Buren, se va construi de către Diamond Shamrock o instalație care va produce anual 720 t pantotenat de calciu. Aceasta va costa 10 mil. dolari și va fi dată în funcțiune în 1977. Produsul finit, care este vitamina B, constituie un ingredient esențial pentru hrana suplimentară a animalelor, în special pentru porcine și păsări.

★

În Spania, aproape de Gibraltar, anul acesta va intra în funcțiune prima instalație care va produce acid tereftalic (TPA) și dimetiltereftalat (DMT) aparținînd societății Interquisa. Capacitatea de producție va fi de 65 000 t/an DMT și 35—40 000 t/an TPA, iar investițiile se vor ridica la 5 000 mil. pst. Ca materii prime se vor utiliza: metanolul, hidrogenul și paraxilenul, care vor fi aduse prin conducte de la rafinăria Cepsa's Algeciras.

★

Societatea Akzo Chemie a planificat construirea, la Ghlin — Baudour, lîngă Mons — Belgia, a unei instalații pentru producerea aminelor grase și a

sărurilor cuaternare de amoniu ale acestora. Capacitatea iniţială va fi de 15000 t/an, urmînd ulterior să crească. Se apreciază că este necesară în acest scop o investiţie de 1 700 mil. FB, din care 1 000 mil. FB reprezintă utilaje şi ehipament pentru controlul poluării mediului înconjurător. Se afirmă că aceasta este cea mai mare fabrică de acest fel din Europa. Ea va intra în producţie în 1978 şi va fi deservită de 100 de salariaţi.
Instalaţia va lucra după procedeul Armak, care are la bază obţinerea ca intermediar a acidului nitrilic gras, care este convertit apoi, prin hidrogenare catalitică la presiune ridicată, în derivaţi ai aminelor grase.

★

În R. P. Polonă, în cadrul combinatului de la Police, este în construcţie cea de-a şaptea instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate anuală de 500 000 t. Pe această platformă s-au produs în 1975 circa 1,3 mil. t H_2SO_4.
Prima fabrică amplasată aici a fost dată în funcţiune în 1969 şi are o capacitate de 200 000 t/an. În principal, acidul sulfuric se utilizează la fabricarea îngrăşămintelor, iar o parte se exportă.
La sfîrşitul acestui an, o parte din acidul sulfuric produs aici va fi utilizat la fabricarea bioxidului de titan, într-o instalaţie care se află în construcţie şi care costă 2 500 mil. zloţi. Ea va avea o capacitate de 36 000 t/an.

★

La începutul acestui an a fost semnat un acord de cooperare între societatea egipteană General organization for the chemical industry şi cea iraniană Petrochemical industries, privind construirea în comun în Egipt, a unui combinat de îngrăşăminte care va fi amplasat la Ras Khareb, pe malul Mării Roşii. Investiţiile sînt apreciate la 450 mil. dolari, din care două treimi vor fi asigurate de Iran, iar restul de Egipt.
Complexul prevede fabricarea zilnică a 1 200 t amoniac şi 500 t acid fosforic, ceea ce va satisface necesarul ambelor ţări, rămînînd şi disponibilităţi pentru export.
Intrarea în funcţiune va avea loc în perioada 1979—1980.

★

Consiliul de conducerea al societăţii Monsanto a aprobat proiectul privind construirea, în cadrul combinatului său de la Sao Paulo — Brazilia, a unei instalaţii pentru fabricarea pentasulfurii de fosfor, prima de acest fel din ţară.
Fabrica va lucra după tehnologia Monsanto şi va fi construită de firme locale. Produsul finit va servi ca materie primă la obţinerea malationului şi parationului în instalaţia existentă în construcţie la Resende.

★

În R.S.F. Iugoslavia, la Prahovo, a început construcţia noului complex alsocietăţii RTB—BOR, care necesită investiţii ce se ridică la $2{,}2.10^9$ dinari. Aici se vor fabrica anual 198 000 t acid fosforic, 200 000 t fosfat monoamoniacal, 450 000 t acid sulfuric şi 50 000 t tripolifosfat de sodiu. Instalaţia de acid fosforic, care va lucra după procedeul cu cuvă unică Rhône — Poulenc, va fi construită de firma Krebs. Intrarea în funcţiune este planificată pentru sfîrşitul anului 1977.
Pe baza unui contract semnat pe o perioadă de 15 ani, Iugoslavia va livra Ungariei între 1978 şi 1992 circa 100 000 t/an fosfat monoamoniacal şi tot atîta superfosfat triplu.

★

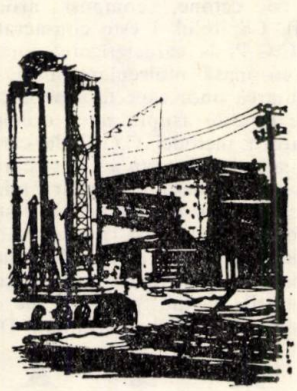
Societatea engleză I S C Aloys and Manchem a cedat firmei nipone Mitsui Mining and Smelting Corp. licenţa sa privind tehnologia de fabricare a fosfatului de zinc. Firma urmează să construiască în Japonia o instalaţie pentru fabricarea acestui produs. Cererea de fosfat de zinc care este utilizat ca adaos în vopselele anticorosive, a crescut considerabil, ca urmare a presiunilor ce se fac pentru reducerea folosirii pigmenţilor de plumb şi crom în vederea protecţiei mediului înconjurător.

★

Senegalul şi Iranul au înfiinţat o societate mixtă denumită Societé-Senegalo-Iranienne de Petrole et des Mines, care va răspunde de exploatarea zăcămîntului de rocă fosfatică de la Tobène (Dahomey) şi de construirea combinatului petrochimic de la Cayar, la nord de Dakar. Această nouă platformă, care va prelucra petrol din Iran, include o rafinărie de 3 mil. t/an, o fabrică de amoniac de 90 000 t/an, una de acid sulfuric de 250 000 t/an şi una de acid fosforic de 80 000 t/an. În acelaşi timp, se vor fabrica anual 420 000 t îngrăşăminte complexe.

★

Societatea americană Ethyl Corp. investeşte 15 mil. dolari pentru a construi la Magnolia — S.U.A. — două instalaţii de fabricare a produşilor organici bromuraţi. Prima care va fi dată în funcţiune cel mai tîrziu la sfîrşitul acestui an, va produce intermediari pentru substanţe chimice necesare agriculturii, iar cea de-a doua va fi gata în 1977 şi va fabrica produse pe care societatea le numeşte „alchil-dimetilamine". Ambele unităţi vor lucra după tehnologia firmei Ethyl — pe care a studiat-o într-o instalaţie-pilot în decurs de doi ani.



din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică, producția de proteine obținute prin biosinteză este în plină dezvoltare. Prima instalație folosind ca materie primă *n*-parafinele a fost pusă în funcțiune în anul 1964, la o capacitate de producție de 1 500 t/an. A doua a fost pusă în funcțiune în anul 1968, cu o capacitate de producție de 12 000 t/an. În acest scop se folosește o drojdie de tipul *Candidei*, care se hrănește cu *n*-parafine C_{11}—C_{18}, cu un conținut minim în *n*-alcani de 99%. Procedeul folosește un fermentator cu pat de aer. După cîțiva ani de experiențe, reactorul a fost îmbunătățit ajungîndu-se în prezent la o producție de 5 kg masă proteică/m^3.h.
Experiența acumulată în decursul cincinalului care a trecut permite o largă dezvoltare a capacităților de producție de proteine în actualul cincinal. În prezent se fac cercetări pentru folosirea altor microorganisme și a altor materii prime, ca gazele naturale, metanolul și etanolul.
Masa proteică obținută din *n*-parafine conține 60 — 65% proteine și 5% lipide.

R. D. Germană

Noul plan cincinal prevede o puternică dezvoltare a industriei chimice, în special în domeniul petrochimiei. Ca urmare a acestei dezvoltări se asigură materiile prime necesare industriei polimerilor. În anul 1980 producția de materiale plastice va atinge 910—930 mii t, față de 530 mii t în anul 1975.

★

Paralel cu dezvoltarea industriei petrochimice se va dezvolta și capacitatea de prelucrare a țițeiului. În acest sens, în afara măririi capacităților de prelucrare a rafinăriilor de la Shwedt de Oder, de la Leum și de la Böhlen, se vor construi noi capacități. Ca urmare, capacitatea de prelucrare a rafinăriilor, care a crescut de la 11,3 mil. t în anul 1970 la 17 mil. t în anul 1975, se va dezvolta la 23 mil. t în 1980. În prezent, majoritatea țițeiului necesar este importat din Uniunea Sovietică.

★

În ceea ce privește gazele naturale, R. D. Germană deține la Salzwedel, lîngă Magdeburg, un zăcămînt al căror gaze conțin și azot. Producția maximă atinsă a fost de 8 miliarde m^3 și se prevede menținereac onstantă a acesteia de-a lungul actualului plan cincinal. Pentru acoperirea necesarului intern de gaze, R. D. Germană importă gaze naturale din Uniunea Sovietică. Volumul importului a atins în 1975 aproximativ 3 miliarde m^3 și pînă în 1978, cînd va fi pusă în funcțiune o nouă conductă de 2 750 km lungime și 56 țoli diametru, va spori considerabil.

* * *

recenzie

CONSTANTIN V. UGLEA; **Cromatografia pe gel permeabil. Noi domenii de aplicare.** Ed. Academiei R.S.R., București, 1976, 122 pag., 55 fig., 16 tabele.

Arsenalul chimiei analitice instrumentale s-a îmbogățit în ultimul deceniu cu o nouă metodă de analiză cromatografică în fază lichidă — cromatografia pe gel permeabil (C.G.P.). Apariția acestei tehnici a fost posibilă în urma lucrărilor lui J.C. Moore, care a reușit să sintetizeze în anul 1964, pentru prima dată, gelurile de stiren divinil-benzen. Încă de la apariție, C.G.P. a cîștigat teren în practica analitică și în special în petrochimie, unde se folosește mai ales la caracterizarea polimerilor sintetici și anume la determinarea distribuției masei moleculare în polimerii sintetici, sau la separarea și analizarea componenților micromoleculari din polimeri cu mase moleculare cuprinse între 10^2 și 10^4 (oligomeri). Autorul, specialist în domeniul cromatografiei pe gel permeabil, abordează un domeniu restrîns prezentînd, pe baza a 141 referințe bibliografice, selectate dintr-un vast material publicat în literatura de specialitate, comportarea substanțelor cu masă moleculară mică la trecerea prin coloanele C.G.P.

După o scurtă introducere, în care se prezintă metoda C.G.P., în primul capitol sînt arătate succint principiile acestei tehnici cromatografice.
În capitolul 2 sînt descrise comportările principalelor categorii de substanțe organice în timpul trecerii prin coloanele umplute cu gel. Se insistă asupra condițiilor experimentale și a particularităților structurale ale solventului, asupra valorii volumului de eluție și, de asemenea, a influenței grupei funcționale și a solventului în procesul de separare a substanțelor organice (hidrocarburi saturate, alcooli, acizi carboxilici, derivați halogenați ai hidrocarburilor, amine, aldehide și cetone, compuși aromatici, fenoli). Capitolul 3 este consacrat aplicării C.G.P. la caracterizarea amestecurilor cu masă moleculară mică. După prezentarea unor aspecte generale, autorul se oprește asupra unor exemple de aplicare a metodei C.G.P. la caracterizarea substanțelor sau a amestecurilor de substanțe cu masă moleculară mică sau la identificarea în polimeri a resturilor de polimeri cu masă moleculară mică în sticla epoxi, a auxiliarilor din unii polimeri polibutadienă—acid acrilic — acrilonitril, rășinii pe bază de alcool furfurilic și analiza petrolului. De asemenea se dau exemple de aplicare a C.G.P. la studiul cineticii procesului de polimerizare, la analiza rezolilor, la caracterizarea oligomerilor, la analiza auxiliarilor folosiți la ambalajele din industria alimentară și la caracterizarea polimerilor vii.

În ultimul capitol, al patrulea, sînt descrise instalațiile și procedeele folosite în C.G.P., evidențiindu-se unele instalații și unele modificări aduse, în special, la separarea compușilor cu molecule mici. Tot la acest capitol se acordă atenție efectelor condițiilor experimentale asupra separării și rezultatele obținute prin C.G.P., cît și unor procedee noi aplicate în această metodă de analiză. Lucrarea se încheie cu unele concluzii privind C.G.P.

Cartea, prima de acest gen apărută în literatura noastră de specialitate se înscrie pe linia preocupărilor cercetătorilor, ale chimiștilor analiști, ale celor care lucrează în domeniul petrochimiei și al sintezei macromoleculelor, cît și ale altor categorii de specialiști dornici să vină în contact cu un nou domeniu al chimiei analitice.

C. COCIAȘU

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Solubilitatea etilenei în polietilenă lichidă, de densitate mică, la presiune industrială de separare. La fabricarea polietilenei de presiune înaltă, conversia etilenei nu este niciodată completă, ceea ce necesită o instalație de separare pentru etilena nereacționată. În acest scop sînt necesare date de solubilitate la echilibru a etilenei în polietilena lichidă.
Pentru a se putea determina constantele lui Henry și diluția infinită, precum și volumele molare parțiale ale etilenei în polietilenă lichidă s-a folosit cromatografia gaz-lichid la presiune ridicată. Datele experimentale obținute, combinate cu măsurători anterioare, au dat constantele lui Henry la 130—300 °C și 600 atm. Prin combinarea datelor experimentale cu teoria soluției Flory-Huggins s-au apreciat solubilitățile etilenei la 200 °C.
Pentru presiuni mult mai mari este mai adecvată o teorie lipsită de volum, care a fost publicată recent și care ține seamă de diferențele de volume lipsite de componență pură, cum și de diferențele de energii potențiale.

Maloney, D. P. și Prausnitz, J. M., Ing, Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, nr. 1, ian. 1976, p. 216—220.

Cercetări asupra autodifuziunii prin adsorbție pe zeoliți, cu ajutorul tehnicei impulsului de gradient de cîmp de rezonanță magnetică nucleară (RMN). Tehnica impulsului de gradient de cîmp (RMN) este o metodă nouă în studiul proceselor moleculare de transport. După o scurtă caracterizare a metodei și unele observații asupra pregătirii probelor și a desfășurării experiențelor, sînt discutate în articol particularitățile metodei la utilizarea ei pentru cercetarea reacțiilor de autodifuziune în absorbanți zeolitici. Cu această metodă se pot obține informații clare și directe asupra mișcării de translație a moleculelor în interiorul cristalelor zeolitice. Se dau de asemenea cîteva rezultate asupra autodifuziunii intracristaline a unor molecule caracteristice în zeoliți X și A.

Kärger, J. și Pfeifer, H., Z. Chem., nr. 3, mart. 1976, p. 85—90.

Cercetări cu privire la asocierea coloidală la Roșu de Congo, Albastru evans, Albastru tripan și Roșu tripan în soluții apoase. 3. Relații între asocierea coloidală, stabilitatea fizică și toxicitatea acută la bisazocoloranți în soluții injectabile. Diferența de puritate și o sensibilitate față de electroliți pot cauza precipitarea în soluții apoase a coloranților menționați. Pentru acești coloranți a fost determinată, prin măsurători conductometrice cum și pe cale optică, concentrația critică de asociere. Ea se găsește în domeniul 1.10^{-3} mol. l^{-1}. La folosirea unei soluții tampon de fosfați, concentrația critică de asociere este influențată diferențial. (La o soluție 0,05 m de tampon — pH=7,2— concentrația critică de asociere este la Roșu de Congo și la Albastru evans 1.10^{-4} mol. l^{-1} iar la Albastru tripan și Roșu tripan 6.10^{-4} pînă la 8.10^{-4}).
Stabilindu-se masele asociațiilor de coloranți s-a constatat că gradul de asociere este la Roșu tripan circa 2, la Albastru tripan circa 5, la Albastru evans circa 38, la Roșu de Congo circa 1500.
Se discută influența asupra agregării a concentrației colorantului, conținutului de electrolit, precum și a temperaturii. Se atrage atenția asupra relației între agregarea Roșului de Congo și îmbătrînirea soluțiilor sale.

Thoma, H. și Steinbach, D., Pharm. Ind., 38, nr. 3, mart. 1976, p. 300—306.

Comportarea anodică a electrodului lichid de galiu în soluții de acid clorhidric. S-a cercetat dizolvarea anodică a galiului lichid în soluții de HCl + KCl la diferite valori de pH. S-a presupus că în condițiile cercetate, dizolvarea galiului are loc conform unui mecanism de reacție în trepte, probabil cu formarea unor legături intermediare Ga-Ga. Ecuația cinetică a procesului de dizolvare, stabilită pe baza datelor experimentale, confirmă ipoteza de mai sus. Pasivarea galiului lichid se datorește formării unei pelicule superficiale de Ga_2O_3. În regiunea pasivată, intensitatea curentului de dizolvare descrește proporțional cu creșterea valorii pH-ului.

Szábo, K. și Sólymos, K., Magy. Kém. Folyóirat, 82, nr. 3, mart. 1976, p. 139—145.

Determinarea constantelor de stabilitate a complecșilor lantanidelor (III) cu acidul 3-hidroxo-7-sulfo-2-naftoic. Studiul a fost efectuat în soluție apoasă cu Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho prin metoda potențiometrică, la 25 °C, la o tărie ionică de 0,1 ($NaClO_4$).

Mäkitie, O., Lajunen, L., și Tamminen, P., Finn. Chem. Lett. nr. 1. 1976, p. 3.

Studiul prin raze X al α,ß-transformării berlinitei ($AlPO_4$). Se corelează rezultatele studiului roentgenografic al transformării α—ß a berlinitei ($AlPO_4$) cu cele obținute prin dispersii Raman și prin REP. Cercetările s-au făcut la 586 °C. Se propune un model pentru forma ß, constînd din tetraedre PO_4 și AlO_4 alternînd și participînd la toate patru vîrfurile, distanțele P—O și Al—O fiind 1,505, respectiv 1,694 Å.

Ng, H. N, și Calvo, C., Can. J. Phys., 54, nr. 6, mart. 1976. p. 638—647.

Termodinamica vinileterilor. 16. Unii vinil-alchil-eteri ß-substituiți. Se dau constantele termodinamice ale unor reacții de izomerizare a unor eteri vinilici (etil-butadienil-eter, metil-3-oxobutenileter, metil-2-fenil-1-propenileter, dimetoxistiren). Pentru substituentul acetil, configurația E (față de legătura C = C) este favorizată pentru izomerizarea E → Z, ΔH fiind $\geqslant +14$ kJ . mol^{-1}, la 373 °K.

Taskinen, E. și Kalva, H., Finn. Chem. Lett., nr. 6, 1975, p. 208—210.

Cinetica reacțiilor ionilor de fenil-tropiliu substituiți cu clor în apă. Derivații mono- și diclorurați au fost sintetizați prin reacții Grignard dintre derivații clorurați ai iodbenzenului și 7-metoxitropilidenă și produsele de reacție au fost transformate în tetrafluorboranți. Au fost determinate constantele de echilibru și cinetica reacției de hidroliză prin metoda spectrofotometrică. Se prezintă o interpretare a datelor prin contribuția efectelor polare.

Virtanen, P., Nousiainen P., și Vaskuri, J., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1976, p. 12.

Mecanismul reacției de sinteză a metanolului pe catalizatori de temperatură joasă. S-a cercetat procesul de chimiosorbție a metanolului pe catalizatori de sinteză specifici pentru reacții la temperaturi joase, și anume: catalizatorul de tip „A" (35% CuO, 45% ZnO, 20% Al_2O_3) și de tip „B" (30% CuO, 30% ZnO, 38% Cr_2O_3). Se prezintă rezultatele măsurătorilor de absorbție, interpretate pe baza spectrelor în infraroșu. Se presupune că reacția dintre hidrogen și oxid de carbon are loc prin intermediul formării CH_2O, urmată de o reacție de hidrogenare pînă la metanol.

Dombalav, I. V. și Sișkov, D. S., Him. Ind. (Sofia), 48, nr. 2, febr. 1976, p. 65—68.

INGINERIE CHIMICĂ

Formarea de picături de către un distribuitor cu placă perforată. A fost studiată formarea de picături de către un distribuitor cu placă perforată. S-a lucrat cu foarte multe medii newtoniene și nenewtoniene. S-a constatat că mărimea picăturilor este puternic influențată de numărul orificiilor care sînt în funcțiune. Modificările distanțelor dintre orificii nu are însă, influență semnificativă asupra mărimii picăturilor, decît doar dacă pe placă are loc coalescență. Sînt discutate condițiile coalescenței. Concepțiile existente cu privire la formarea de picături de către orificii individuale

sînt extinse asupra cazului formării de picături peste o placă perforată, în absență de coalescență.

Saradhy, Y. P. și Kumar, R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, nr. 1, ian. 1976. p. 75—82.

Transferul de căldură în sisteme agitate prin bule. O corelare generală. Bule de gaz care străbat un lichid sînt capabile să producă o turbulență considerabilă și să cauzeze viteze ridicate de transfer de masă și de căldură. De aceea tehnica „agitării prin bule" poate oferi avantaje considerabile față de agitarea mecanică, mai ales la presiuni ridicate.

În articol se discută transferul de căldură între o suprafață solidă și un lichid în cazul agitării cu bule. Datele avute la îndemînă arată că coeficientul de transfer de căldură în sisteme agitate cu bule nu este o funcție a diametrului coloanei, înălțimii lichidului sau a locului din interiorul recipientului; el este influențat în mică măsură de tipul de distribuitor de gaz folosit.

Pe baza unor asemenea observații și a datelor experimentale obținute cu apă și etilenglicol, autorul a stabilit o corelație generală pentru transferul de căldură la sisteme agitate prin bule. Această corelație descrie datele pentru apă și etilenglicol cu o precizie de ± 5% sau mai bună. Ea nu ține seama de variații ale vitezei și mărimii bulelor, ceea ce nu reprezintă, însă, o limitare serioasă.

Hart, W. F., Ing. Eng. Chem., Press Des. Dev., 15, nr. 1, ian. 1976, p. 109—114.

Cu privire la caracterizarea membranelor filtrante. Sub noțiunea de „caracterizarea membranelor filtrante se înțeleg în principiu procedeele de control care folosesc să aducă o cunoaștere a capacității de funcționare a membranei filtrante în ceea ce privește capacitatea de filtrare și capacitatea de separare. .

Ținînd seamă de considerente tehnice și economice pentru evaluarea unor membrane filtrante se recomandă să se aibă în vedere și: 1) completarea datelor cu privire la valoarea porilor cu eficacitatea de reținere a filtrului în condiții definite, existente în practică; 2) preluarea unor procedee fizico-chimice de testare, ca de exemplu cele existente ca standarde ASTM; 3) cercetarea biologică a materialelor folosite pentru confecționarea filtrelor cu privire la toxicitate.

Asemenea metode pentru caracterizarea membranelor filtrante pot și trebuie standardizate.

Voggel, K. H. și Perl, H. W., Pharm. Ind., 38, 2a, febr. 1976, p. 99—102.

Procedee pentru intensificarea eficienței reactoarelor de tipul gaz-lichid. Pe baza teoriei peliculare a soluțiilor se prezintă factorii care influențează viteza de absorbție a gazelor în lichide, simultană cu o reacție chimică. Se analizează zonele din reactoarele cu peliculă de lichid, în care reacțiile au loc relativ lent, într-un strat de lichid cu bule. Pe baza ecuațiilor vitezelor de reacție, care sînt de ordinul unu în raport cu componentele gazoase ale sistemului și de ordinul zero în raport cu faza lichidă, reacțiile dintre cele două faze au putut fi clasificate în următoarele patru grupe: reacțiile din regiunea cinetică; din regiunea de tranziție, în care procesele de difuziune sînt slabe; din regiunea de tranziție cu procese de difuziune intense; din regiunea de difuziune propriu-zisă. Pe baza teoriei elaborate au fost deduse concluziile privind proiectarea reactoarelor cu strat pelicular de lichid cu bule de gaz (în special a coloanelor de reacție și a reactoarelor cu agitare mecanică).

Pašek, J și Kondelik, P., Chem. Prům., 26, nr. 3, mart. 1976, p. 147—154.

COROZIUNE

Contribuții la utilizarea inhibitorilor de coroziune tensio-activi pentru fier și oțel în sisteme apoase și uleioase. Rezultatele studiului sînt cuprinse în două articole. Primul articol cuprinde condițiile care trebuie să fie îndeplinite la alegerea inhibitorilor de coroziune tensioactivi, pentru anumite scopuri. Pentru ușurința caracterizării, inhibitorii au fost împărțiți în: substanțe solubile în apă, substanțe solubile în apă și uleiuri și substanțe solubile numai în uleiuri. Sînt citate o serie de exemple care ilustrează complexitatea încercărilor care trebuie efectuate în vederea caracterizării unui inhibitor.

În cel de al doilea articol sînt descrișI o serie de inhibitori adecvați pentru diferite scopuri.

Kirner, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 102, nr. 5, mart. 1976 p. 119—122 și nr. 6, 1976, p. 159—160.

CHIMIE ANORGANICĂ

Purificarea acidului fosforic cu metanol și amoniac. Acidul fosforic obținut pe cale umedă conține impurități metalice și fluor care formează precipitate stînjenitoare cînd acidul este convertit în îngrășăminte.

Purificarea acidului fosforic cu metanol și amoniac a fost studiată în laborator. Ea este formată din următoarele etape fundamentale. Tratarea acidului fosforic cu metanol reciclat și amoniac. Cea mai mare parte din impurități precipită sub formă de fosfați complecși și compuși de fluor. Raportul molar optim N:P este de circa 0,175, iar raportul masic optic $CH_3OH:P_2O_5$ este de circa 3,5. Timp de retență circa 50 min. În aceste condiții precipită 90% Fe, Al și F, peste 70%Mg și 10% $P_2O_{5\cdot 2}$. După filtrare, se distilă metanolul (pentru reciclare) și o parte de apă din filtrat. Precipitatul conține circa 5% N și 50% P_2O_5 care, însă, sînt solubile în citrat de amoniu.

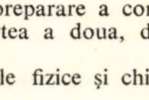
Singura reacție importantă a metanolului cu acidul fosforic este formarea acidului monometilfosforic. Esterificarea crește cu ridicarea temperaturii distilării și mărirea concentrației de acid. Ea este minimă la distilarea în vid și practic eliminată cînd acidul inițial este de concentrație moderată.

Melullough, J. F. și Frederik, L. L., J. Agric. Food Chem., 24, nr. 1, ian-febr. 1976, p. 180—187.

Reacțiile eterogene de schimb ionic ale trioxidului de wolfram albastru în mediu apos. Cercetarea reacțiilor eterogene dintre trioxidul de wolfram substoichiometric ($WO_{2,87}$) și diferite soluții apoase acide, a dus la concluzia că în aceste soluții, trioxidul de wolfram se găsește sub formă de oxihidrat și se comportă ca un schimbător de ioni anorganic.

Sistemul ajunge în scurt timp (mai puțin de trei minute) la o stare de cvasiechilibru, care poate fi caracterizată prin parametrii termodinamici corespunzători.

Szalay, T., Bartha, L. și Németh, T., Magy. Kém. Folyóirat, 82, nr. 3, mart, 1976, p. 135—139.

Noutăți în chimia perfluoro-organo-seleniului. În prima parte articolul cuprinde literatura metodelor de preparare a compușilor perfluoro-organo-selenioși, iar în partea a doua, descrierea modului de preparare și proprietățile fizice și chimice ale $SeCF_2$ și  .

Sinteza acestor compuși a dus la lămurirea unor probleme, ca: influența electronegativității ridicate a fluorului asupra reactivității unei grupe funcționale, sau asupra stabilității legăturii C—Se.

Haas, A., Chemica Scripta, 8A, 1975, p. 75—78.

Obținerea bisulfurii de molibden. S-a cercetat procesul de obținere a bisulfurii de molibden, MoS_2, pe baza reacției dintre trioxid de molibden, sulf elementar și sulfură de sodiu:

$$MoO_3 + 0{,}75Na_2S + 2S \longrightarrow MoS_2 + 0{,}75Na_2SO_4$$

În decursul reacției, sulfura de sodiu are rol de reducător:

$$MoO_3 + 0{,}25Na_2S \longrightarrow MoO_2 + 0{,}25Na_2SO_4$$

Rezultate optime se obțin în cazul utilizării în masa de reacție a unui exces de 80% sulf și 100% sulfură de sodiu, prin încălzirea amestecului timp de 5 ore la 700 °C. Analiza roent-

genografică a arătat că se obţine predominant MoS_2, romboedrică, deosebită structural de molibdenită naturală, MoS_2, care este hexagonală.

Kunev, D. K., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 2, febr. 1976, p. 60—62.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedee pentru obţinerea hidrogenului. Necesarul mondial de hidrogen, care în 1970 a fost de circa 220 miliarde m^3, este prevăzut a fi dublu în 1980. Economicitatea fabricării hidrogenului depinde în cea mai mare măsură de materia primă şi de procedeul ales.

În articol sînt descrise şi discutate din punct de vedere economic procedeele de obţinere şi purificare a hidrogenului din hidrocarburi lichide şi gazoase după căile de reformare cu vapori de apă şi de oxidare parţială.

Se menţionează şi obţinerea hidrogenului din cărbune.

Atenţie se acordă experienţelor dobîndite în instalaţii industriale care lucrează după procedeele de reformare cu vapori de apă şi de oxidare parţială. În final sînt arătate pe scurt procedeele în curs de dezvoltare, cum sînt cele pe bază de materii prime şi tipuri de energii convenţionale.

Supp, E. şi Jockel, H., Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochimie, **29**, nr. 3, mart. 1976, p. 117—122.

Progrese recente în domeniul obţinerii şi utilizarea compuşilor anorganici ai fosforului. Din cele circa 100 mil. t roci fosfatice prelucrate anual în lume, circa 90% sînt utilizate în producerea îngrăşămintelor fosfatice, restul mai ales în domeniul compuşilor fosfatici pentru nutriţie animală, spălare şi curăţire. Produsele principale ale chimiei tehnice a fosforului sînt acidul fosforic rezultat din tratarea cu acid sulfuric a apatitelor şi fosforul elementar. Se prezintă progresele tehnologice recente în obţinerea acestor produse de maximă importanţă ca şi în domeniile lor majore de utilizare: în industria îngrăşămintelor, ca adaosuri la nutreţuri, detergenţi pentru maşini de spălat rufe şi veselă. Domeniile noi, de viitor, sînt ca adaosuri nutritive la obţinerea de produse din petrol, cosmetică, agenţi de ignifugare, agenţi de protecţie anticorozivă.

Harnisch, H., Pure Appl. Chem., **44**, nr. 2, febr. 1975, p. 439—457.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Influenţa impurităţilor organice din acidul fosforic de extracţie asupra aglomerării ortofosfatului de amoniu. S-a cercetat rolul pe care îl au impurităţile anorganice conţinute în acidul fosforic de extracţie (sulfaţii, fluorul, aluminiul, fierul, titanul, elementele pămînturilor rare) asupra aglomerării îngrăşămintelor chimice de tip NP obţinute din concentrate de Kola. S-a constatat că influenţa impurităţilor nu are un caracter aditiv, ci se manifestă individual. Tendinţa de aglomerare scade proporţional cu reducerea conţinutului de fluor şi cu creşterea conţinutului ionilor de aluminiu din acidul fosforic.

Kuzko, A. şi Glabisz, U., Przem. Chem., **55**, nr. 4, apr. 1976, p. 211—214.

Influenţa complecşilor fluorului asupra procesului de cristalizare a fosfoghipsului. Pe baza cercetărilor de laborator s-a stabilit că îmbunătăţirea structurii cristaline şi mărirea dimensiunilor cristalelor de sulfat de calciu, obţinute prin procedeul bihidrat de producere a acidului fosforic, are loc la un raport, în faza lichidă, dintre fluorul nelegat de siliciu şi aluminiu $F_{in}/Al \geqslant 2$. În acelaşi timp, conţinutul minim de aluminiu legat de fluor necesar pentru modificarea habitusului cristalelor de ghips, în soluţia mumă este de 0,2%. Excesul de aluminiu în raport cu fluorul nelegat de siliciu ($F_{in}/Al < 2$) se reflectă negativ asupra desfăşurării procesului de cristalizare.

Gabryel, H. şi Glabisz, U., Przem. Chem., **55**, nr. 3, mart. 1976, p. 148—151.

CHIMIE ORGANICĂ

Autooxidarea ciclohexanului şi produsele sale de autooxidare. Se descriu produsele, vitezele şi mecanismele oxidării ciclohexanului, iniţiată cu peroxid de *terţ*-butil la 100 °C şi a ciclohexanonei iniţiate cu N,N' azobis-1-cianociclohexan la 80 °C. Oxidarea iniţiată a ciclohexanului dă în special hidroperoxid de ciclohexil, cu ciclohexanol şi ciclohexanonă ca produse de terminare a lanţului. Ambele catalizează descompunerea hidroperoxidului în radicali. Oxidarea ulterioară a ciclohexanonei este complexă, cu formare de 2-hidroperoxid-ciclohexanonă, a cărei descompunere, de asemenea catalizată de ciclohexanonă, dă alţi hidroperoxizi, ε-caprolactonă, acid adipic şi acid glutaric etc.

Hendry, D. G., Gould, C. W., Schuetzle, D. Syz, M. G. şi Mayo, F. R., J. Org. Chem., **41**, nr. 1, ian. 1976, p. 1—10.

Reacţia de carbonilare. 22. Sinteza acetatului de metil prin carbonilarea metanolului în prezenţă de catalizator Rh-zeolit NaX la presiune atmosferică. Metanolul reacţionează în prezenţă de 10—20% mol. iodură de metil cu oxidul de carbon, în prezenţă de catalizatori (zeoliţi NaX cu 0,5—1% Rh) cu formare de acetat de metil (pînă la 80% randament) şi dimetileter (pînă la 15%). Reacţia decurge la 250 °C cu o viteză volumară de 0,63—0,65 ore^{-1}, raportul oxid de carbon: metanol este 1,4. Viteza de formare a dimetileterului, singurul produs secundar, scade la creşterea cantităţii de Rh. Iodura de metil este componentă astoichiometrică a reacţiei.

Nefelov, B. K., Sergheeva, N. S. Zueva, T. V., Sutkina, E. M. şi Eidus, I. T., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R, Ser. Him., nr. 3, mart. 1976, p. 582—587.

Esteri ai oxiacizilor fosforului ca agenţi de alchilare. 4. N-Alchilarea imidazolului şi analogilor săi cu esteri fosfonici şi fosfinici. Dimetil-metil-fosfonatul, dietil-etil-fosfonatul, metil-dimetil-fosfinatul şi etil-etil-fenil fosfinatul sînt agenţi eficienţi de N-alchilare ai imidiazolului, benzimidazolului, 1,2,4-triazolului, benzotriazolului şi pirazolului.

Temperatura de reacţie este de 150—200 °C; la durate de 1—10 ore, se obţin (cu randamente care ating 60—80%) N-metil- respectiv N-etil-derivaţii corespunzători.

Hayashi, M., Yamanshi, K. şi Kinoshita, M., Bull, Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 1, ian. 1976, p. 283—284.

Sinteza esterilor alcoximetilici ai zaharozei. S-a cercetat influenţa temperaturii de lucru, a conţinutului de apă în sistemul de reacţie, a lungimii catenei în esterul clormetilalchilic şi, de asemenea, a vitezei de picurare a esterilor clormetilalchilici asupra compoziţiei esterilor zaharozei sintetizaţi. S-a stabilit că gradul de participare la reacţie a esterilor clormetilalchilici este egal cu 1 şi este independent de parametrii enumăraţi mai sus. Gradul de participare la reacţie a zaharozei depinde de raportul molar al componentelor în amestec şi de conţinutul de apă în acesta. Prezenţa apei în masa de reacţie reduce selectivitatea procesului şi duce la impurificarea produsului finit. Variaţia temperaturii de reacţie între 0 şi 80 °C nu influenţează compoziţia produsului final; creşterea temperaturii de lucru peste 80 °C duce la apariţia unor reacţii secundare şi la o inversie parţială a zaharozei şi a derivaţiilor acesteia.

Szymanowski, şi Jeszka, P., Przem. Chem., **55**, nr. 3, mart. 1976, p. 144—147.

Sinteza trifosfatului de tiamină (aneurină). Sinteza a fost realizată prin încălzirea clorhidratului (vitamina B_1) cu pentoxidul de fosfor în acid ortofosforic, iar purificarea prin trecerea soluţiei printr-o coloană cu cationit Dowex 50 W.

Penttinen, H., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1976, p. 1

Oxidarea mesitilenei în mediu de acid acetic. S-a cercetat oxidarea catalitică a mesitilenei în prezenţa anhidridei acetice şi s-a urmărit influenţa gradului de diluţie asupra vitezei procesului şi a randamentului de transformare. S-a constatat că unii compuşi ai bromului au rolul de promotori a reacţiei de oxidare. S-a stabilit că sistemul catalitic cel mai eficient este format din bromură de

sodiu şi acetat de cobalt, în raport molar de 3: 1. Pe baza studiului efectuat a fost elaborată schema mecanismului de reacţie a procesului cercetat.

Stefanova, A. D., Dimitrov, D. I. şi Turkalanov, P. A. Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 2, febr. 1976, p. 60—62.

Utilitatea reactivilor cu seleniu în sintezele organice. În ultimul timp au început să fie utilizaţi cu succes în sintezele organice reactivi cu seleniu, alţii decît bioxidul de seleniu sau seleniul metalic, folosiţi în mod curent, dar care prezintă o serie de neajunsuri. În articol este descrisă natura acestor noi reactivi. Se dau exemple de diferite aplicaţii în sinteza organică, principala utilizare a acestor reactivi fiind la introducerea legăturilor duble C=C în condiţii foarte blînde. Se studiază de asemenea structura produselor secundare organoselenioase rezultate la oxidarea cu bioxid de seleniu a olefinelor.

Sharpless, K. B., Gordon, K. M., Lauer, R. F., Patrick, D. W., Singer, S. P. şi Young M. W., Chemica Scripta, **8A**, 1975, p. 9—13.

Telurofene: un nou ciclu eteroaromatic interesant. Telurofenul este ultimul termen al unei serii de patru sisteme aromatice care diferă după natura eteroatomilor, toţi aparţinînd grupei a 6-a a sistemului periodic. Se poate prepara prin reacţia dintre butadienă şi telurură de sodiu în metanol. Articolul cuprinde o privire generală asupra studiilor efectuate în ultimii ani asupra telurofenului la Institutul de Chimie organică al Universităţii din Perugia-Italia. Se dau proprietăţile fizice, spectroscopice şi chimice ale telurofenului în comparaţie cu acelea ale sistemelor congenere.

Marino, G., Chemica Scripta, **8A**, 1975, p. 23—28.

Spiropiranii pe bază de 5,10-dimetil-4,9-diazopiren. Prin condensarea sărurilor mono-şi dicuaternare a 5,10-dimetil-4,9-diazopirenei cu *o*-oxialdehidele aromatice s-au obţinut mono- şi bisspiropirani, ale căror forme ciclice sînt mai stabile decît cele ale compuşilor corespunzători din seria fenantridinei. În soluţii acetice are loc ruperea succesivă a ciclurilor piranice a bisspiropiranilor; monospiropiranii, după ruperea ciclului piranic, se protonizează faţă de atomul de azot din poziţia 9. Se dau reţetele de obţinere şi caracteristicile fizico-chimice ale noilor compuşi sintetizaţi.

Zachs, E. P., Poleakova, R. P. şi Efros, L. S., Him. heterocicl. Soed., nr. 3, mart. 1976, p. 321—327.

3,4-Diaminocumarinele. Printre derivaţii 3- şi 4-aminocumarinelor există unele substanţe cu o remarcabilă activitate biologică. Deoarece nu se cunoaşte activitatea biologică a diaminocumarinelor, s-au pus la punct metodele de sinteză ale acestora. Prin hidrogenarea 3-nitro-4-aminocumarinelor în prezenţa catalizatorului $Pd/BaSO_4$, s-au sintetizat 3,4-diaminocumarinele, care sînt baze relativ slabe. Au fost puse la punct şi metodele de obţinere a acetilderivaţilor 3,4-diaminocumarinelor şi s-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale acestora. S-a stabilit că prin monoacetilarea grupei 3-NH_2 nu are loc o deplasare a echilibrului tautomer.

Saveliev, V. L., Artamonova, O. S. şi Zagorevski, V. A., Him. Heterocicl. Soed., nr. 3, mart. 1976, p. 316—320.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea nitrililor aromatici. Prin perfecţionarea catalizatorilor utilizaţi la producerea tereftalonitrilului din *p*-xilen, s-au obţinut catalizatori modificaţi ce dau tot aşa de bine izoftalonitril din *m*-xilen, ftalonitril din *o*-xilen şi nicotinonitril din diverse piridine substituite. Tehnologiile constituie perfecţionări ale procedeului Lummus de amonoliză oxidativă. Se prezintă unele aspecte tehnologice, date economice demonstrînd competitivitatea procedeelor şi analize tipice ale produselor.

Sze M. C. şi Gelbein, A. P., Hydr. Proc. 55, nr. 2. febr. 1976, p. 103—106.

Experienţe obţinute la sinteza metanolului la presiune joasă după Lurgi. La începutul anului 1973 a intrat în funcţiune la Veba-Chemie în Gelsenkirchen-Buer (R.F.G.) o instalaţie pentru sinteza amoniacului. Hidrogenul se obţine din reziduul de la o instalaţie de reducere a viscozităţii, avînd o viscozitate de 2000—4000 °E, la 50 °C, şi un conţinut de sulf de 3%. Acestei instalaţii i s-a alăturat o instalaţie pentru sinteza metanolului. Deoarece hidrogenul necesar ambelor sinteze, fiind obţinut după procedeul Shell de gazeificare a uleiurilor, are o presiune de 56bar, s-a ales pentru sinteza metanolului procedeul de presiune joasă. Purificarea hidrogenului se face printr-o spălare cu rectisol, cu o conversie la temperatură ridicată. Purificarea lui înaintată se face prin spălare cu azot lichid. În modul acesta conţinutul de sulf este redus la 0,1p.p.m., ceea ce este de mare importanţă pentru activitatea şi viaţa catalizatorului de cupru. Procedeul Lurgi, după care lucrează instalaţia, se deosebeşte de alte procedee de presiune joasă prin reactorul tubular. Funcţionarea şi întreţinerea instalaţiei sînt bune. Alte avantaje, sînt: lipsa de necesitate a unui compresor pentru gazul de sinteză, uşurinţa de a porni şi opri instalaţia, reducerea catalizatorului proaspăt, descărcarea catalizatorului uzat etc.

Golembiewski, F., Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 2, febr. 1976, p. 61—63.

Tendinţe în chimia organică industrială. După o scurtă privire de ansamblu asupra ofertei de materii prime din trecut şi scopurile cercetării sînt discutate măsurile care au fost şi mai trebuie luate pentru prelungirea rezervelor de materii prime, şi anume îmbunătăţirea de procedee de cracare a petrolului, modificării în structura rafinăriilor, dezvoltarea unor procese care economisesc materii prime. În cadrul posibilităţilor pentru lărgirea bazei de materii prime se discută gazeificarea huilei şi lignitului la gaz de sinteză; sinteze consecutive cu gaz de sinteză; fabricarea acetilenei din carbid. Reise că deşi nu se poate aştepta o modificare fundamentală a ofertei şi consumului de materii prime s-ar putea ca în timp să se producă o deplasare de structură.

Dettmeyer, U., Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 3. mart. 1976, p. 112—116.

PETROCHIMIE

Butadiena ca materie primă viabilă. Creşterea preţului petrolului, corelată cu creşterea costului investiţiilor face ca anumite produse să devină — din produse finite — materii prime interesante pentru alte produse. Utilizarea crescîndă a fracţiunilor mai grele pentru etilenă, cu creşterea cantităţilor de butadienă, permite ca aceasta din urmă să poată fi luată în considerare ca materie primă pentru hexametilendiamină, acid adipic, metacrilat de metil, stiren.

Brownstein, A. M., Hydr. Proc., 55, nr. 2, febr. 1976, p. 95—98.

Eficienţa economică a diverselor procedee de obţinere a acetilenei din hidrocarburi ca materii prime. Se compară aspectele economice ale diverselor procedee de obţinere a acetilenei din materii prime diferite. În cazul gazelor naturale, piroliza oxidativă duce la o acetilenă cu circa 45% mai ieftină decît electrocracarea. Tot din gaze naturale, în condiţii specifice zonei Saratov, electrocracarea dă o acetilenă cu 0,3% mai ieftină decît cea obţinută prin piroliză oxidativă şi cu circa 1% mai ieftină decît cea obţinută în plasmă. În zona Krasnoiarsk, la preţ mai redus al energiei electrice, acetilena din plasmă (concentraţie 17%) are practic acelaşi preţ de cost ca cea prin electrocracare şi cu circa 10% mai redus decît al acetilenei din piroliză oxidativă. La folosirea gazelor reziduale de la ultimul procedeu drept gaze de sinteză, acest procedeu devine net mai rentabil.

Beliaeva, N. V., Sidorov, V. I. şi Fridberg, A. E., Him. Prom., 1976, nr. 3, mart. 1976, p. 201—204.

MEDICAMENTE

Inductori sintetici, cu mase moleculare mici, pentru interferona-1. Derivaţii de la diaminofluoren-9-onă, diaminobenzofenonă şi diaminofenil. Interferona este o proteină prin a cărei inducţie pot fi influenţate anumite boli virotice. Această inducţie poate fi realizată nu numai cu material biologic, ci şi cu polianioni de sinteză. Aceştia din urmă prezintă, însă, unele dezavantaje.
Dintre aminoacilderivaţii 2,7-diaminofluoren-9-onei, există cîţiva care, la tratament peroral, la şoareci, pot cauza inducţia interferonei. Dintre aceştia, 2,7-bis [(dietilamino) acetilamino)] fluoren-9-ona manifestă acţiune similară cu tilorona (2,7-bis[2-dietilamino-etoxi]-fluoren-9-ona). Prin sintezele unor derivaţi de fluoren, fluorfluorenol, fluorenonă, diaminobenzofenonă, diaminodifenilmetan şi benzidină, toţi avînd catene laterale corespunzătoare, se pot stabili premise structurale cu privire la capacitatea de inducţie pentru interferonă.
Sînt descrise sintezele efectuate şi caracterizate substanţele obţinute.

Meindl, P. Bodo, G. şi Tuppy, H., Arzneim. – Forsch. (Drug Res.) **26**, nr. 3, mart. 1976, p. 312—316.

ANTIDĂUNĂTORI

Complecşi de 3,4-dicloranilină-humus hidrolizabile şi nehidrolizabile şi vitezele lor de biodegradare. La biodegrabilitatea unor ierbicide fenilamidice rezultă 3,4-dicloranilină. S-a constatat, însă, că peste 90% din 3,4-dicloranilină nu poate fi extrasă de solvenţi datorită legăturii ei de către materia organică din sol, prin legături covalente, după cel puţin două mecanisme. Cercetări timp de 190 zile efectuate în laborator au arătat că partea hidrolizabilă, şi deci accesibilă din punct de vedere analitic, a reziduului legat de humus se micşorează în timp, pe cînd cea nehidrolizabilă creşte. Se discută însemnătatea practică a reziduurilor legate de humus ca surse potenţiale de contaminare a recoltelor.

Hsuz T. — S. şi Bartha, R., J. Agric. Food Chem., **24**, nr. 1, ian. — bfer. 1976, p. 118—122.

Hidroliza unui ierbicid cloro-s-triazinic. Atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(izopropilamino)-*s*-triazina), un ierbicid eficace, se poate menţine în sol mai mult decît un sezon de creştere, atunci cînd este aplicat raţional. Ca şi alte ierbicide cloro-*s*-triazinice, ea suferă hidroliză în mediul înconjurător trecînd în hidroxianalogi nefitotoxici. Hidroliza a fost urmărită folosindu-se spectroscopia în infraroşu; la o formă intermediară de hidroliză s-a identificat hidroxiatrazină (2-hidroxi-4-(etilamino)-6-(izopropilamino)-*s*-triazină).
Se conclude că produsele de hidroliză variază cu *p*H, şi anume: la *p*H > 11,5 rezultă o specie anionică; la *p*H între 11,5 şi 33 rezultă o specie enolică; la pH < 3,3 rezultă o specie cetonică sau ceto-protonată.
Se arată corelaţia între grupe funcţionale şi benzile în infraroşu în sistemul atrazină-hidroxiatrazină. Ea ar putea fi folosită la studiul influenţei coloizilor, temperaturii, *p*H-ului şi conţinutului în umiditate asupra hidrolizei cloro-*s*-triazinei.

Skipper, D. H., Volk, V. V. şi Frech, R., J. Agric. Food Chem., **24**, nr. 1, ian-febr. 1976, p. 126—129.

Metabolismul izomerilor superiori ai clorbenzenilor. Clorbenzenii sînt larg utilizaţi ca intermediari în industrie şi ca agenţi de control ai dăunătorilor; ei au fost identificaţi în ţesuturi şi organe de om şi animale datorită caracterului lor liofil, deşi cantităţile formate (prin clorurarea apelor reziduale) sînt în concentraţii de ordinul nanogramelor. Se prezintă metabolismul izomerilor tri-, şi tetrabenzenului, a penta- şi hexaclorbenzenului. Cu excepţia ultimului, care nu dă produse metabolice, ceilalţi formează clorfenoli prin mecanisme de oxidare incluzînd arenoxizi.

Kohli, J. Jones, D. şi Safe, S., Can, J. Biochem., **54**, nr. **3**. mart. 1976, p. 203—208.

LACURI ŞI VOPSELE

Contribuţii privind metodele de evaluare practică a gradului de alb al pigmenţilor albi. Gradul de alb al pigmenţilor de culoare albă se determină, în general, prin metode vizuale, pe baza comparării cu un etalon. Pe baza comparării mai multor metode, a fost dedusă o formulă matematică, cu ajutorul căreia se poate determina gradul de alb pe baza observaţiilor vizuale, eliminîndu-se erorile curente, datorită factorilor subiectivi de evaluare. Metoda a fost verificată pentru litopon, putînd fi generalizată pentru toţi pigmenţii albi.

Stabryn, J., Chem. Prum., **26**, nr. 3. mart. 1976, p. 119—123.

Conservare de dispersii şi culori de dispersii. La conservarea unui produs trebuie să se aibă în vedere atît influenţele fizico-chimice (acţiunea razelor solare, oxidarea de către aer, acţiunea umidităţii şi a apei), cît şi posibilitatea de alterare datorită unor microorganisme. În cel din urmă caz se poate întîmpla să se producă o obişnuire a produsului faţă de microorganisme, ceea ce poate cauza o ineficacitate a agentului antimicrobian.
În articol se arată provenienţa microorganismelor dăunătoare, după care se discută criteriile pentru alegerea celui mai adecvat agent de conservare. Sub formă de tabelă se arată care sînt agenţii de conservare uzuali, solubilităţilor lor şi domeniile de aplicabilitate. Metodele de testare indicate permit verificarea acţiunii conservante a diferitelor substanţe în dispersie sau produsul finit.

Wallhäusser, K. H. şi Fink, W., Farbe Lack, **82**, nr. 2, febr. 1976, p. 108—125.

CHIMIE ANALITICĂ

Automatizarea determinării acidului acetilsalicilic şi acidului salicilic liber. Este ştiut că la o şedere mai îndelungată, acidul acetilsalicilic suferă o scindare hidrolitică cu formare de acid salicilic şi acid acetic, ambele produse nedorite. Ca urmare este necesar un permanent control al calităţii acidului acetilsalicilic. Autorii propun procedee automate pentru determinarea concomitentă a acidului acetilsalicilic printr-o tehnică de curgere continuă. Pentru determinarea acidului salicilic se aplică o metodă colorimetrică, iar pentru determinarea acidului acetilsalicilic se aplică analiza fluorimetrică pentru acidul salicilic combinată cu procedeul pentru determinarea acidului acetilsalicilic. Rezultatele obţinute de autori sînt în bună concordanţă cu cele obţinute prin analiză manuală.

Kubin, H. şi Gänshirt, H., Pharm. Ind. **38**, nr. 2, febr. 1976, p, 224—227.

Metodică specifică pentru determinarea fenazonului în lichide biologice. Pînă în prezent nu există o metodă de determinare suficient de exactă şi specifică a fenazonului cu care să se poată sesiza concentraţiile minore găsite în ser scurt timp după administrarea medicamentului. Autorii descriu o metodică simplă pentru determinarea fenazonului în unele lichide biologice. Ea constă în extracţia produsului cu un solvent organic, urmată de determinarea prin cromatografie de gaze.
Exactitatea măsurilor corespund cerinţelor. Metoda permite determinarea a 1 μg fenazon /ml lichid biologic.

Brinkmann, H. J. şi Hengstmann, J. H., Arzneim.—Forsch. (Drug Res.) **26**, nr. 4, apr. 1976, p. 483—484.

Progrese şi perspective în utilizarea azoderivaţiilor eterociclici în chimia analitică. Derivaţi eterociclici ai azoderivaţilor găsesc largă aplicare ca reactivi pentru determinarea fotometrică a unor elemente şi ca indicatori complexometrici. Azoderivaţi piridinici şi 2-aminochinolinici dau compuşi stabili cu ioni de Cu, Zn, Co, Ni, U. Adsorbţia

specifică şi stabilitatea compuşilor este sporită de prezenţa grupelor oxi-, amino-, dialchilamino în poziţia para la nucleul aromatic legat de grupa azo. Ca indicatori complexometrici, interes deosebit prezintă azoderivaţii tiazolinici, deoarece formează cu ionii metalelor compuşii intens coloraţi şi de stabilitate medie. Pentru determinarea ionilor uşor hidrolizabili ai metalelor polivalente se pot folosi reactivi conţinînd un eteroatom de azot în nucleul legat de grupa azo. Lucrarea are 199 de referinţe bibliografice.

Ivanov, V. M., Usp. Him., **45**, nr. 3, mart. 1976, p. 456—477.

Tuburi indicatoare pentru idetificarea tricloretilenei din aer. A fost elaborat un nou tip de tuburi indicatoare servind pentru identificarea tricloretilenei din aer. Tuburile conţin un sistem oxidant (KJO_3 şi H_2SO_4) şi un indicator (*a*-toluidină). În prezenţa tricloretilenei, umplutura tubului se colorează intens în albastru-verzui. S-a pus la punct o metodă de dozare cantitativă, care permite efectuarea determinării cu o eroare de 15%. Sensibilitatea metodei este de circa 0,002 mg/dm³. Tuburile indicatoare au o construcţie simplă şi fiind ieftine, pot fi utilizate în mod curent atît în industrie, cît şi în atelierele de spălare chimică.

Witekowa, S., Ignaczak, W., Filipiak, K. şi Kaminski, W., Przem. Chem., **55**, nr. 4, apr. 1976, p. 214—216.

COSMETICĂ

Reevaluarea recondiţionării din punct de vedere al sănătăţii a produselor chimice menajere şi a cosmeticelor. În articol se arată care sînt aspectele principale de care trebuie să se ţină seama la cercetarea din punct de vedere toxicologic a produselor cosmetice şi menajere. Deşi din partea industriei se face destul de mult în această direcţie, pentru a asigura acţiunea nevătămătoare a materialelor utilizate, există încă probleme care trebuie lămurite. Se dau diferite exemple de substanţe care ar avea acţiune toxică la o utilizare îndelungată. Se au în vedere atît substanţe utilizate ca mijloace de spălare, cît şi ca adaosuri la produse cosmetice.

Gloxhuber, Gh., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 7, apr. 1976, p. 173—177.

Săpunuri speciale. Articolul cuprinde o serie de reţete pentru săpunuri speciale, cum sînt: săpunuri-creme, săpunuri cu muşeţel cu acţiune antiseptică asupra pielei, săpunuri cu lapte, săpunuri cu acid salicilic cu acţiune deodorantă, săpunuri antibacteriene şi săpunuri parfumate.

Schweisheimer, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 6, mart. 1976, p. 156—157.

DIVERSE

Utilizarea unei celule de electroliză cu unul sau mai multe circuite electrice secundare. Se prezintă schema unei celule de electroliză care, în afară de anod şi catod, mai conţine mai mulţi electrozi suplimentari. Aceşti electrozi sînt legaţi între ei, formînd unul sau mai multe circuite electrice secundare. În timpul desfăşurării procesului electrochimic principal (anod-catod), în circuitele secundare iau naştere curenţi de inducţie, ceea ce face ca procesul de electroliză să aibă loc şi în circuitul secundar. În modul acesta, intensificarea procesului electrochimic are loc fără un aport de energie suplimentar, devenind posibilă realizarea unor randamente de curent considerabil mai mari decît 100%.

Tomassi, W. şi Brylka, J., Przem. Chem., **55**, nr. 4, apr. 1976, p. 200—202.

Tehnologia de obţinere a carburii de combustibili nucleari. Carburile de combustibili nucleari se obţin prin reducerea unui amestec de oxizi de uraniu şi plutoniu cu grafit, urmată de sinterizarea produsului obţinut, conform reacţiilor:

$$xUO_2 + (1-x)\,PuO_2 + 3C \xrightarrow[10^{-3}\,torr]{1400^\circ C} (U_x Pu_{1-x} C) + 2CO \quad şi$$

$$U_x Pu_{1-x} C) \xrightarrow[10^{-5}\,torr]{1600^\circ C} U_x Pu_{1-x} C$$

Combustibilul obţinut este, după părerea autorilor, superior combustibililor oxigenaţi.
În articol sînt descrise pe scurt modul de preparare şi instalaţiile necesare.

Günther, E., Chem. Lab. Betrieb, nr. 4, apr. 1976, p. 129—131.

Importanţa biologică a seleniului şi dezvoltarea compuşilor organo-selenioşi biologic activi de minimă toxicitate. Articolul cuprinde o trecere în revistă a lucrărilor stabilind importanţa seleniului ca un element esenţial în menţinerea funcţiunilor normale ale unor organe şi în special a ficatului. Se dau efectele dietetice ale seleniului, relaţiile cu alţi agenţi nutritivi, ca vitamina E şi aminoacizii cu sulf, ca şi rolul seleniului ca sediu activ al glutationperoxidazei. În continuare, articolul cuprinde relaţia dintre structură şi potenţialul biologic al compuşilor seleniului, relaţia dintre structură şi toxicitate şi se descriu noi compuşi cu seleniu biologic activi, aproape lipsiţi de toxicitate.

Schwarz, K. şi Pathak, K. D., Chemica Scripta, **8A**, 1975, p. 85—95.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii: de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export — import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

Întreprinderea de lacuri și vopsele AZUR — Timișoara

Splaiul Peneș Curcanul nr. 3—5

Întreprinderea de lacuri și vopsele AZUR — Timișoara a cunoscut în ultimele două decenii o dezvoltare și diversificare deosebită a gamei sortimentelor. În perioada 1971—1975 preocuparea întreprinderii s-a îndreptat spre *obținerea unor produse moderne cu calități competitive pe piața externă*. Au fost introduse în fabricație:

- emailuri pe bază de rășină perclorvinilică
- emailuri Polilac — peliculogene
- grunduri și emailuri pe bază de rășini epoxidice și epoxiperclor, realizate pentru protecția și finisarea obiectelor în medii agresive
- nitroemailuri mate

Printre alte realizări importante, în ultimii cinci ani, menționăm: *modernizarea fabricării săpunurilor de toaletă*, *introducerea morilor cu perle* (utilaje de mare productivitate la secția de lacuri) *și construirea instalației noi de lacuri perclorvinilice*.

Produsele întreprinderii AZUR

- PRODUSE MACROMOLECULARE
  - * Rășini alchidice cu uscare la aer (semifabricate)
- LACURI ȘI VOPSELE
  - * *Lacuri și vopsele pe bază de ulei*
  - * *Lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice*

    lacuri incolore, grunduri incolore și pigmentate, vopsele și emailuri pe bază de rășini alchidice

    grunduri și emailuri pe bază de rășini epoxidice

    emailuri pe bază de rășină perclorvinilică

    emailuri Polilac

    vopsele refractare pentru turnătorii

    email clorcauciuc
  - * *Lacuri pe bază de nitroceluloză*

    lacuri incolore
    grunduri incolore și pigmentate
    grunduri de texturare
    emailuri colorate și combinate
- PRODUSE AJUTĂTOARE
  - * chituri pe bază de ulei (de cuțit și de stropit)
  - * chituri pe bază de nitroceluloză
  - * diluanți pentru produse alchidice
  - * diluanți pentru produse pe bază de nitroceluloză
- SĂPUNURI
  - * de rufe 60%, calitatea I și II
  - * de semitoaletă
  - * de toaletă *(Mugurel, Vis, Pigmalion, Pitic, Perla Bănățeană)*
  - * săpun pastă.

Se produc totodată: seu emulsionat, acizi grași din untură și ulei de cocos, glicerină semifabricată, oxigen.

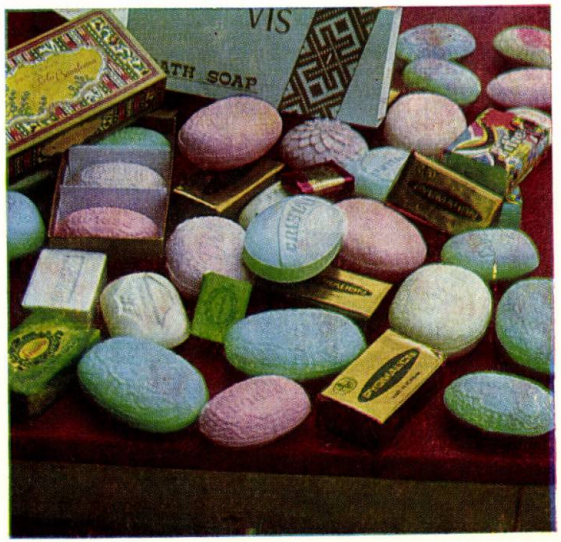
Anul 1976 a debutat cu intrarea în fabricație a două noi grupe de produse: *vopsele refractare pentru turnătorii și grunduri de texturare* utilizate în industria mobilei în cadrul unei tehnologii moderne de înnobilare a suprafețelor din PAL.

Pentru actualul cincinal se prevede dezvoltarea cu precădere a sectorului de fabricare lacuri și vopsele. *Se va lărgi simțitor gama de vopsele și emailuri pe bază de rășini grase, emailuri poliuretanice, carbamidice și altele.*

PRODUSE DESTINATE EXPORTULUI

Anul 1968 a fost anul de debut al întreprinderii AZUR pe piața internațională cu produse pe bază de nitroceluloză și rășini sintetice. Începînd cu anii 1971—1972 volumul producției exportate a crescut, diversificîndu-se pe sortimente: emailuri pe bază de rășină perclorvinilică, Polilac, diluanți, clorură cuproasă, săpunuri de toaletă.

La nivelul anului 1976 ponderea produselor peliculogene exportate se menține ridicată îndeosebi la *emailuri perclorvinilice colorate, emailuri Polilac colorate, nitroemailuri colorate, nitrolacuri, diluanți.*

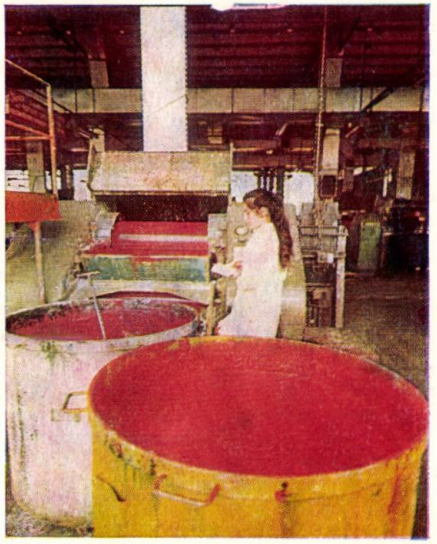


CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București ★ Bd. Ion Șulea nr. 246

Intreprinderea de lacuri şi vopsele

POLICOLOR

București ● Bd. Ion Șulea nr. 309



Întreprinderea de lacuri și vopsele POLICOLOR, CEA MAI IMPORTANTĂ UNITATE DE LACURI ȘI VOPSELE DIN ȚARĂ, SE SITUEAZĂ DIN PUNCT DE VEDERE AL CONCEPȚIEI TEHNOLOGICE PRINTRE CELE MAI MODERNE ÎNTREPRINDERI INDUSTRIALE DIN EUROPA.

În ultimul cincinal, ca urmare a cerinței de lacuri, vopsele și rășini atît pe plan intern cît și extern, capacitatea întreprinderii a fost triplată prin darea în funcțiune a noi instalații pentru fabricarea rășinilor sintetice, a lacurilor, vopselelor și emailurilor pe bază de nitroceluloză proiectate de Centrul de cercetări pentru protecții anticorozive, lacuri și vopsele (CCPALV).

Activitatea de producție a întreprinderii POLICOLOR se desfășoară pe un amplasament central unde sînt concentrate obiectivele sale principale: două secții de rășini sintetice, două secții de lacuri și vopsele și o secție de cerneluri și hîrtie carbon. Pe lîngă acestea, două amplasamente dispersate provin de la fosta fabrică de lacuri și vopsele COLOR care s-a comasat cu întreprinderea POLICOLOR în anul 1969.

În prezent POLICOLOR realizează o producție de trei ori mai mare decît cea proiectată la intrarea în funcțiune a întreprinderii în anul 1968. Planul cincinal 1971—1975 a fost realizat în 4 ani și 5 luni, iar producția globală realizată suplimentar peste prevederi a depășit 800 milioane lei, ritmul mediu anual de creștere fiind de 16%.

Aceste realizări deosebite au fost obținute în condițiile unei valorificări superioare a resurselor materiale și umane din întreprindere.

În această perioadă a crescut considerabil exigența pentru calitate și dezvoltarea producției la sortimentele cu parametri calitativ superiori. S-a îmbunătățit calitatea unor produse ca de exemplu emailurile pentru frigidere, produsele de finisare PAL ș.a.

Au fost asimilate în producție noi tipuri de rășini alchidice, aminice, epoxidice și emailuri pentru finisarea autobuzelor ROMAN și pentru autoturisme, lacuri cu întărire acidă pentru mobilă, lacuri poliesterice, noi tipuri de cerneluri poligrafice ofset, helio etc.

Numărul sortimentelor noi este de cîteva sute, reprezentînd zeci de milioane de lei anual.

Sortimentele fabricate de întreprinderea POLICOLOR sînt foarte variate. În secțiile de rășini se produc o gamă largă de rășini sintetice utilizate preponderent în fabricația de lacuri și vopsele. Cea mai mare parte din ele au fost elaborate prin cercetările întreprinse de Centrul de cercetări pentru protecții anticorozive, lacuri și vopsele. Rășinile sintetice se obțin în instalații universale de mare capacitate bazate pe procedeul « în solvent ».

Sortimente fabricate de întreprinderea Policolor

● rășini alchidice tip ROMALCHID pentru lacuri și vopsele cu uscare la aer și cuptor;
● rășini melaminice MELAROM și ureice tip UREZIT pentru lacuri incolore și colorate care conferă rezistență deosebită acoperirilor pe lemn și metal;
● rășini tip ROMHIDROL pentru grunduri solubile în apă;
● rășini poliesterice nesaturate pentru lacuri de mobilă tip POLESTRAL și pentru turnare și armare cu fibre de sticlă, nasturi, etanșări tip NESTRAPOL;
● rășini epoxidice DINOX realizate pe baza cercetărilor ICECHIM;
● rășini acrilice ROMACRIL care dau pelicule rezistente la lumină. Se utilizează în emailuri cu uscare la cuptor pentru autobuze și finisarea aparatelor electrocasnice.

Dintre principalele produse care se fabrică în secția de lacuri și vopsele menționăm:

● grunduri solubile în apă cu uscare la cuptor pentru metal, utilizate în industria constructoare de mașini, pentru autoturisme etc.;
● grunduri, chituri, lacuri, vopsele și emailuri alchido-melaminice cu uscare la cuptor pentru aplicări pe metal;
● emailuri alchido-melaminice pentru retuș, cu uscare la cuptor și aer, pentru metal;
● lacuri cu întărire acidă;
● lacuri poliesterice nesaturate pentru mobilă;
● nitrolacuri pentru mobilă;
● vopsele antifonice pentru autovehicule;
● lacuri electroizolante pentru industria electrotehnică;
● chituri, grunduri și emailuri epoxidice rezistente la medii chimice;
● grunduri, vopsele și emailuri pentru protejarea suprafețelor fibrolemnoase;
● vopsele pentru construcție VINAROM;
● emailuri POLILAC și ROMCOLOR pentru protecția obiectelor în interior și exterior;
● emailuri perclorvinilice rezistente la medii chimice agresive;
● produse poliuretanice rezistente la intemperii;
● emailuri clorcauciuc pentru protecția suprafețelor împotriva mediilor chimice;
● vopsele pentru marcare etc.

Procedeele utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor sînt la nivelul tehnicii aplicate pe plan mondial. În funcție de utilajele folosite pentru dispersia pigmenților și materialelor de umplutură în liant, ele se pot clasifica astfel:

- procese tehnologice de fabricație pe mașina cu trei valțuri;
- procese tehnologice de fabricație pe mori cu nisip;
- procese tehnologice de fabricație pe mori cu bile;
- procese tehnologice de fabricație prin dizolvare.

Lacurile și vopselele fabricate la POLICOLOR sînt utilizate în domenii foarte variate: în industria constructoare de mașini, pentru utilaje agricole inclusiv tractoare, autoturisme, mașini unelte, avioane, obiecte de uz casnic, în industria electrotehnică, finisarea mobilei, construcții civile și industriale etc.

Cerneluri poligrafice

În secția cerneluri se produc cerneluri poligrafice pentru toate sistemele de tipar existente în țară și pentru o gamă extrem de mare de suporturi (hîrtie, carton, tablă, sticlă, celofan, hîrtii metalizate, PVC etc.).
Secția de cerneluri posedă trei linii de fabricație:

- cerneluri negre pentru rotative ziare (secție complet automatizată);
- cerneluri lichide;
- cerneluri grase.

În cadrul secției cerneluri există o instalație pentru articole de birou (hîrtie carbon, panglici mașină etc.).
Dintre cernelurile pentru tipar înalt se produc mai multe tipuri pentru rotative de ziare, iar pentru mașinile plane tipo ca și pentru tipar ofset se produc curent seriile cu luciu, normale, pentru suporturi neabsorbante, ambalaje, carton, tablă etc.
Pentru tipar adînc se produc cerneluri helio-ediții, helio-condiționare, timbraj etc., iar pentru tipar flexografic cerneluri pentru ambalaje de tipurile aquaflexo, celoflexo, mixoflexo, pigmoflexo, poliflexo, vinilflexo, aniflexo etc.

COMCEL ROMANIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI București ● Bd. Ion Șulea nr. 246

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA

Centrala industrială de prelucrare cauciuc și mase plastice

Întreprinderea de prelucrare mase plastice • buzău

Str. Transilvaniei

produce și livrează:

● CĂRBUNE ACTIV VEGETAL pulbere și granulat cu utilizări în industria alimentară, chimico-farmaceutică, petrolieră etc., precum și pentru decolorări, dezodorizări, purificări, reţineri selective de gaze sau urme de ulei, epurări de ape reziduale

● ELEMENŢI FILTRANŢI ŞI FILTRE DE AER, ULEI ŞI COMBUSTIBIL pentru autovehicule — inclusiv autoturisme —, instalaţii, agregate etc.

● GRANULE P.V.C. ELECTROIZOLANTE pentru tălpi de încălţăminte, tapete etc.

● BENZI DIN POLIPROPILENĂ — înlocuitori de benzi metalice pentru balotare

● AMBALAJE DIN POLIETILENĂ cu și fără imprimare: pungi, saci, sacoşe, huse etc.

● AMBALAJE DIN POLISTIREN: pahare, caserole, tăviţe etc.

● PRODUSE DIN POLIETILENĂ SINTERIZATĂ: recipienţi, paleţi simpli și dublu activi, containere și navete paletizabile, bărci de agrement, vase deschise, cuve pentru electroliză și stocarea substanţelor chimice etc.

● PRODUSE DIN MATERIALE TICE INJECTATE

● MATERIALE PENTRU PRO CĂILOR RESPIRATORII

● ŢEVI DE PRESIUNE cu diametru la 250 mm

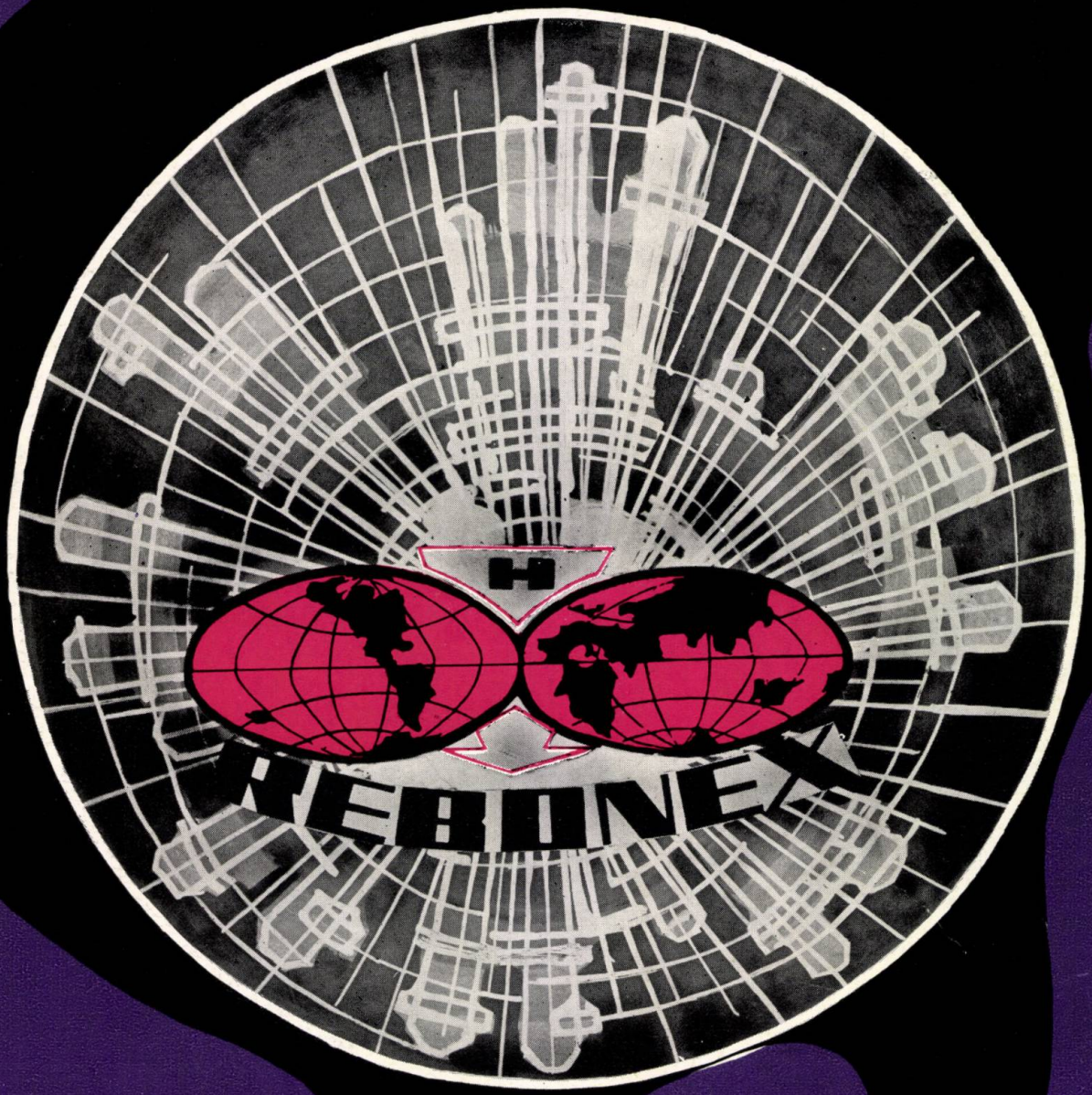
● GRANULE DE POLIETILENĂ REC PERATĂ

La cererea dumneavoastră, Întreprinderea de prelucrare mase plastice Buzău poate executa și alte produse noi, cu tehnologiile din profil, inclusiv SDV necesare.

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEŞTI ROMANIA

127, Şos. Giurgiului
Telephone: 32049; Telex: 018236



romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*
ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods;

● *dyestuff industry*
being an excellent pigment with good light and weather fastness.

CHIMIMPORTEXPORT BUCUREŞTI

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest—ROMANIA

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:

— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

International
Trade Fair for Consumer Goods

HELSINKI—FINLAND

9—19 September 1976

ROMANIA

IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL TRADE FAIR FOR CONSUMER GOODS HELSINKI — FINLAND'76

by its foreign trade companies:

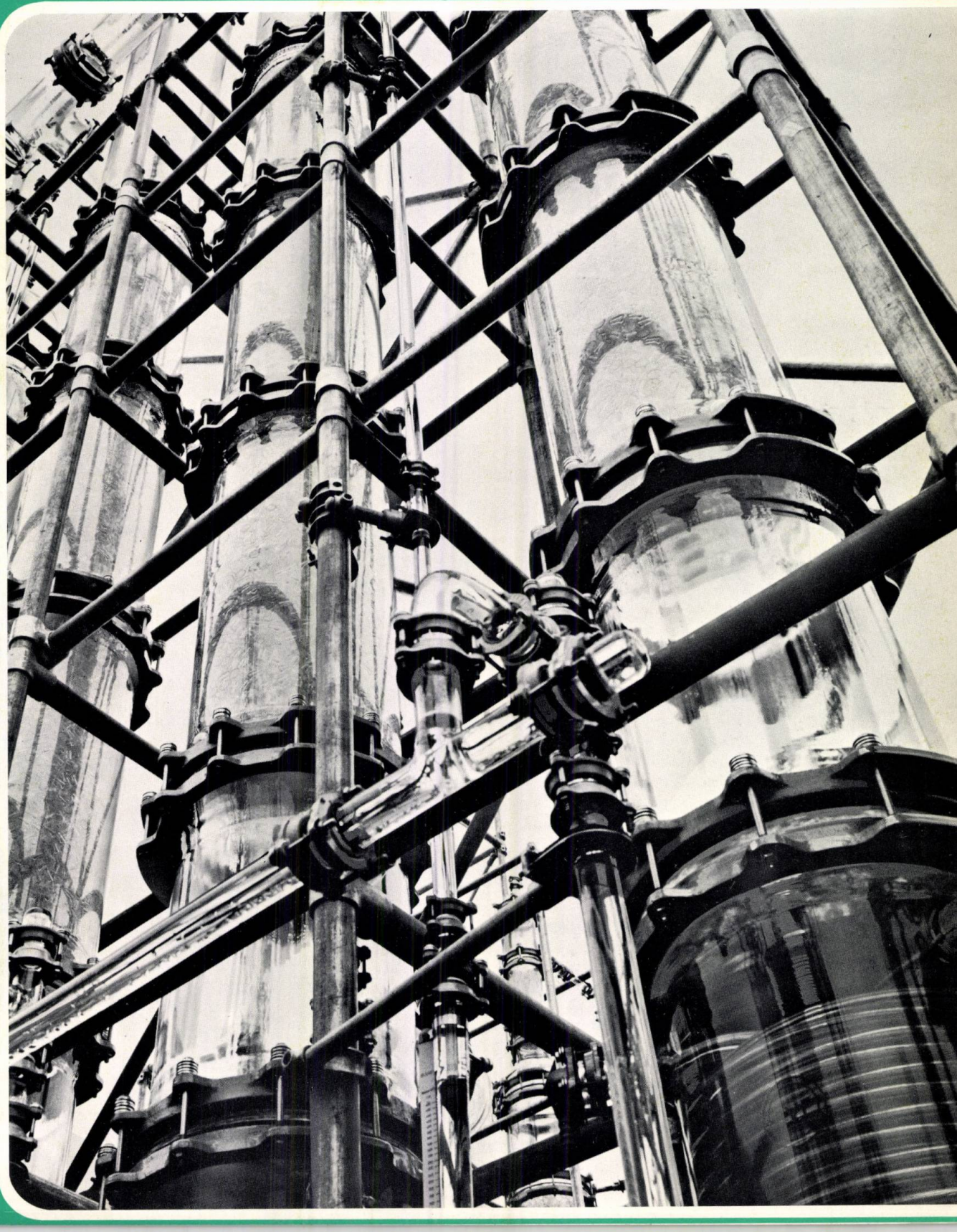
◇ CHIMIMPORTEXPORT — Exporter of medicinal drugs, pharmaceuticals, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.

◇ DANUBIANA — Exporter of tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns.

◇ PETROLEXPORT — Exporter of gasolines, special oils for cosmetic and medicinal products, multi-grade oils for motor cars, lubricant greases, paraffin, ceresine.

We should be very honoured to welcome you at the PAASIKIVI HALL, Stand J 4, where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

QUICKFIT
aparate de sticlă
pentru tehnică și producție



QVF GLASTECHNIK GMBH
Schoßbergstraße 11 · Postfach 130361
6200 Wiesbaden 13 (Schierstein)
Telefon (06121) 2681 · Telex 041-86694

Produsele Quickfit din sticlă de silicat de bor constitue un ajutor pentru chimişti şi ingineri chimişti în toată lumea la rezolvarea problemelor lor tehnice. Sticlă de silicat de bor nu este rezistentă numai faţă de toate mediile, ea permite în plus un control direct al proceselor chimice şi satisface pe baza suprafeţii fără pori cerinţelor maximale în ceeace priveşte puritatea produselor. Sticlă este din acest motiv materia ideală nu numai pentru laborator şi tehnică, ci şi pentru numeroase procese de producţie.

Quickfit reprezintă un progres mare în construcţia aparatelor de sticlă.

Noi furnizăm:

- Coloane şi elemente de construcţie pentru coloane precum şi aparate din sticlă de silicat de bor pentru distilare, rectificare, absorpţie, cristalizare şi extracţie, ca de ex.
  - Coloane pulsătoare cu fund găurit resp. cu umplătură
  - Rotating Disc Contactor
  - Graesser Contactor
  - Coloane Karr (licenţa Montz)
  - Mixer-Settler
  - Coloane cu fund în formă de clopot
  - Absorbitoare pentru HCl, SO_3, SO_2 şi altele
- Aparate complete pentru producţie, laborator şi tehnică, ca de ex.:
  - Vaporizatoare cu rotaţie
  - Aparate pentru distilarea apei
  - Vaporizatoare Sambay
  - Aparate de rectificare din sticlă şi email
  - Agitatoare mecanice
  - Pompe pentru aburi
- Pompe centrifugă rezistente la coroziune, pentru toate ramurile industriale din sticlă, PTFE şi pentru toate metalele nobile.
- Pompe de dozaj rezistente la coroziune.
- Schimbătoare de căldură de tot felul din sticlă şi metale nobile.
- Armături din sticlă de silicat de bor, între altele robinete de tot felul inclusiv supape de siguranţă, termometre rezistente, măsurătoare pentru curentul apei, filtre pentru conducte şi instrumente regulătoare cu automatizare completă.
- Aparature didactice pentru tehnica chimică la universităţi, şcoli profesionale şi pentru centrele de perfecţionare ale industriei.
- Sisteme complete de conducte din sticlă de silicat de bor.

Vă informăm cu plăcere în cursul tîrgului internaţional de mostre Nr. IV la Bucureşti asupra posibilităţilor de construcţie ale aparatelor de sticlă.
Vă rugăm a ne vizita în

Hala A/3 (galerie)
Stand 401

IBINATUL DE FIBRE SINTETICE IAȘI

PRODUCĂTOR DIN ROMÂNIA DE:

terom®

INTETICE POLIESTERICE
nă, in și bumbac
INTETICE POLIESTERICE TEHNICE
ru curele, benzi, furtunuri, inserții, sfori, odgoane etc.
NTETICE POLIESTERICE TEXTILE
tru perdele, tricoturi și țesături, ață
SINTETICE POLIPROPILENICE
ntru pături, covoare, pîsle, stofe de mobilă

***lusele realizate din fire și fibre sintetice poliesterice și polipro-
ice se disting prin calitățile lor superioare fiind ușor lavabile,
abile, rezistente, elegante, ieftine și moderne.***

alații și linii de fabricație moderne, Combinatul de fibre sintetice Iași satisface integral exigențele interni, exportînd, totodată, produsele sale în peste 30 de țări din toate continentele.
Combinatul de fibre sintetice Iași produce și livrează la cerere:

IESTERICĂ TRANSPARENTĂ SAU SLAB MATISATĂ

ULTIPLELOR DOMENII DE UTILIZARE

*ă * construcții * industria poligrafică etc.*

tracțiune, temperaturi ridicate și agenți chimici
electroizolante foarte bune
25, 40, 50, 100, 200 și 250 microni
tăiere: 500, 750, 1 000 și 1 500 mm

NOL REZIDUAL cu următoarele caracteristici:

: lichid limpede

ut în apă, % gr. — max. 0,2

de și cetone, % gr. — max. 10

nut în hidrocarburi aromate, % gr. — max. 4

lul rezidual este un produs ce poate fi folosit ca solvent, ca adaos la benzină auto iar prin prelucrare în ile de refrigerare și ca lichid antigel.

natul de fibre sintetice Iași stă la dispoziția solicitanților formații, relații sau acțiuni de Service privind produsele sale.

COMBINATUL DE FIBRE SINTETICE IAȘI

Șoseaua Țuțora nr. 27 * Telefon: 30215 * Telex: 022250 * Iași — ROMÂNIA

ROMANIAN TYRE INDUSTRY

The Industrial Central for Rubber and Plastics Processing—Bucharest

produces and delivers to export tyres under the "VICTORIA" and "DANUBIANA" trade-marks:

- conventional tyres for motor-cars
- radial tyres for motor-cars, textile/textile and textile/metal
- conventional tyres for trucks
- radial tyres for trucks, textile/metal and all steel
- tyres for trucks and agricultural machines
- tyres for plant transport means

The products are exported through **DANUBIANA** Specialized Foreign Trade Company

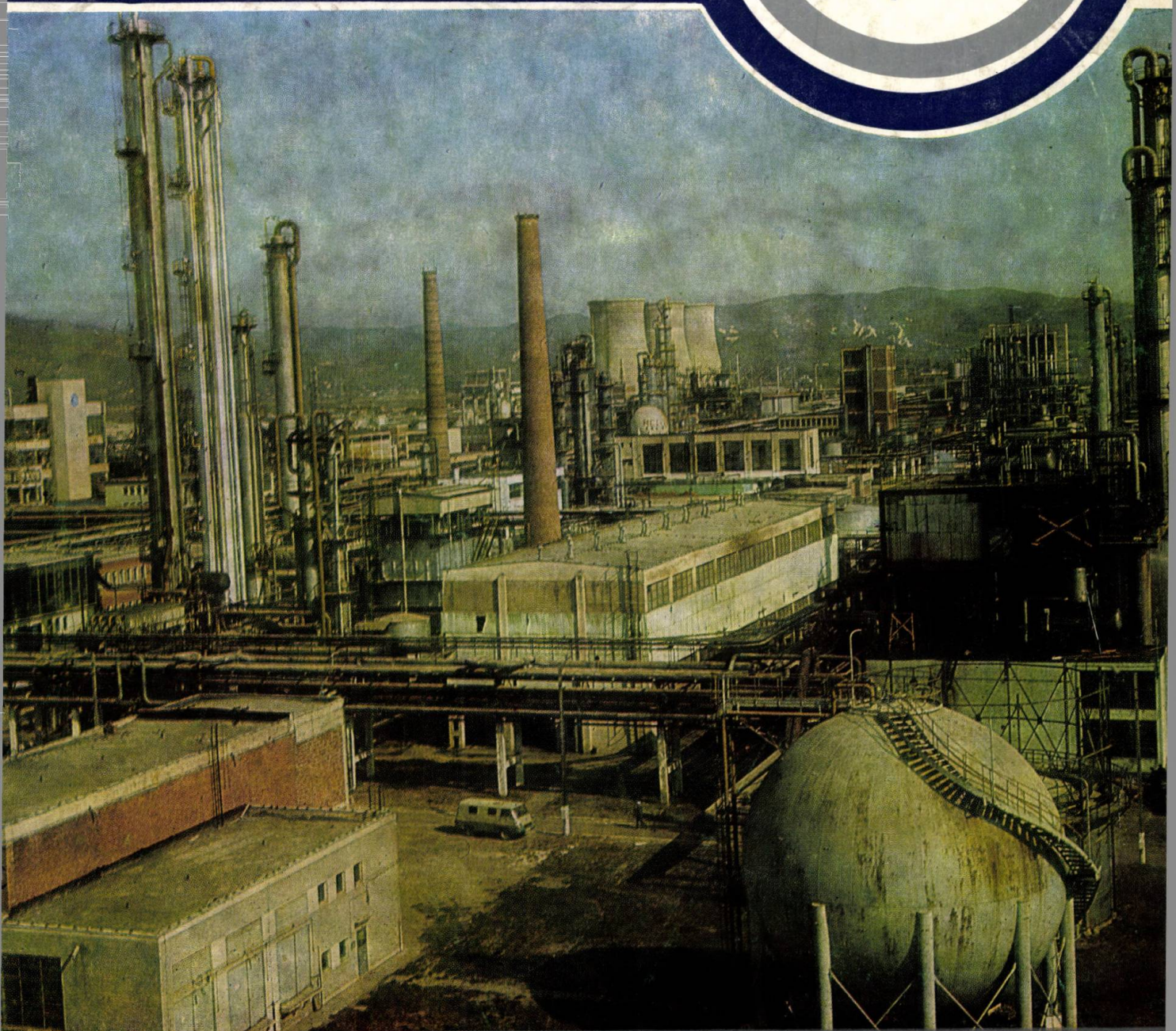
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.60 • Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ R • P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ R • Bucharest — ROMANIA

E 1496

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* septembrie 1976 * 9 * vol. 27 * pag. 741-828 *



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

Ropol®

Romanian low density polyethylene obtained through high-pressure polymerization of ethylene in a wide range of assortments

Used for the manufacturing of sheets, bags, pipes for corrosive fluids and industrial water, tanks, electroinsulating materials, technical items

- easily processed through the most proceedings
- easily dyed with pigments and dyestuffs
- flexible even at low temperatures (up to −40°C)
- maintains its properties up to 60°C

- resistant to aggressive substances
- very good electrical insulator
- non-toxic
- non-polar

KOE

Producer

PETROCHEMICAL
WORKS BRAZI
ROMANIA
Telephone: 20400
Telex: 019234

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

REÎNNOIȚI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1977

LA PUBLICAȚIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacția, București, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* septembrie 1976 * 9 * vol. 27 * pag. 741–828 *

N. BĂRBULESCU şi A. NICOLAE
Studii în seria triciclo[7.3.1.0^{2,7}]tridecanilor. IV. Azine mixte ale 8-alchil-triciclo[7.3.1.0^{2,7}]tridecan-2-ol-13-onei 741

E. ANGELESCU, T. BÎSCEANU şi I. V. NICOLESCU
Dimerizarea catalitică selectivă a etilenei 745

M. LUCA, F. F. MUGANLINSKI, V. V. KASIANOV, M. M. GUSEINOV, V. B. LAPIN
Alchilarea α-naftolului cu 1-octenă în prezenţa acidului sulfuric 751

R. LIPKOVICS, GH. ANDREESCU, I. IORDACHE, M. MIHĂILESCU şi I. ANTONESCU
Stabilirea conţinutului de hidrocarburi aromatice C_9 din benzinele de reformare catalitică. II. Separarea pseudocumenului 754

A. MEGHEA şi A. ZAHARIA
Fosfatul de uree. Structură. Proprietăţi 757

C. COSTIN, S. FĂTU şi D. FĂTU
Descompunerea termică a complecşilor acidului hexabromoosmic cu chinină, cinconină, brucină şi stricnină 760

I. BALASANIAN, C. CALISTRU şi I. GRIGORIU
Analiza pe calculator a desfăşurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a SO_2 763

O. IORDACHE
Model cu două ecuaţii pentru fenomenele de transfer 771

M. R. CATANĂ şi V. LAIBER
Controlul prin model matematic al unui schimbător de căldură 775

GH. IORDACHE şi GH. ENE
Asupra calculului puterii de acţionare la centrifugele cu melc 781

E. PĂTRAŞCU şi C. VIŞA
Studiul rezistenţei la coroziune a unor materiale în medii acide 786

N. MOŞESCU şi G. KALMUŢCHI
Metodă grafică pentru determinarea concentraţiei a doi componenţi 789

GH. ZUCHI, GH. MORAIT şi F. CHIRALEU
Studiul spectral în IR, RMN şi UV al unor esteri etilici aminoalchilfosfonici derivaţi de la benzaldehidă. III 791

E. CHIVULESCU, M. TOADER, P. BADER şi B. D. BADER
Caracterizarea prin cromatografie de gaze a fracţiunii de hidrocarburi C_5 obţinute la piroliza benzinelor 796

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, C. SÎRBU şi L. PRECUP
Determinarea urmelor de ioni Ca^{2+} din solvenţi organici 799

L. VLĂDESCU şi G. DRICU
Separarea titanului şi a zirconiului din nisipuri concentrate şi preconcentrate. I 802

SCURTE COMUNICĂRI

A. BÂTCĂ şi A. BĂRBULESCU
Stabilitatea termică a compusului de incluziune $Na_{22}(SiO_2.Al_2O_3)_{12}\ (NO_3)_{10}$ 805

E. CUREA şi M. FĂGĂRĂŞAN
Determinarea spectrofotometrică a prometazinei alături de clordiazepoxid, meprobamat şi barbiturice 806

Chimia românească la INCHEBA'76, p. 813
Perfecţionarea profesională: Unele aspecte privind calculul fracţionării amestecurilor multicomponente. I. 808
● Noutăţi pe meridiane 814 ● Din ţările socialiste 820 ● Cronică 762 ● Documentare 823 ● Recenzii 744, 807 ● Brevete 750, 770

Coperta: Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea ● Vedere parţială

CONTENTS

N. BARBULESCU, A. NICOLAE

Studies in the Series of Tricyclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecanes. IV. Mixed Azines of 8-Alkyl-Tricyclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecane-2-ole-13-one 741

E. ANGELESCU, T. BÎSCEANU, I. V. NICOLESCU

The Selective Catalytical Dimerization of Ethylene 745

M. LUCA, F. F. MUGANLINSKI, V. V. KASIANOV, M. M. GUSEINOV, V. LAPIN

Alkilation of the α-Naphten with 1-Octene in Presence of Sulphuric Acid. 751

R. LIPKOVICS, GH. ANDREESCU, I. IORDACHE, M. MIHĂILESCU, I. ANTONESCU

Establishing the Content of C_9 Aromatic Hydrocarbons in the Catalytical Reformed Gasoils. II. The Separation of Pseudocumen 754

A. MEGHEA, A. ZAHARIA

The Urea Phosphate. Structure and Properties 757

C. COSTIN, S. FĂTU, D. FĂTU

The Thermic Decomposition of the Compounds of Hexabromoosmic Acid with Quinine, Cinconine, Brucine and Strychnine 760

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU

The Analysis by Means of a Computer of the Development at Equilibrium of the SO_2 Catalytical Oxidation Process 763

O. IORDACHE

Two-Equation Model for Transfer Phenomena 771

M. R. CATANĂ, V. LAIBER

Heat Exchanger Control by Mathematical Model 775

GH. IORDACHE, GH. ENE

Concerning the Calculus of Drive Power] in Worm Centrifuges 781

E. PĂTRAŞCU, C. VIŞA

A Study on the Corrosion Resistance of Some Materials in Acid Media 786

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI

A Graphical Method for Determining the Concentration of Two Components 789

GH. ZUCHI, GH. MORAIT, F. CHIRALEU

A Spectral Study in I.R., R.M.N. and U.V. of Some Ethylic Aminoalkylphosphonic Esters Derived from Benzaldehyde. III 791

E. CHIVULESCU, M. TOADER, P. BADER, B. D. BADER

Characterization by Gas Chromatography of the C_5 Hydrocarbon Fraction Obtained at Gasoline Pyrolysis 796

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, C. SÎRBU, L. PRECUP

The Determination of Ca^{2+} Ion Traces in Organic Solvents 799

L. VLĂDESCU, G. DRICU

The Separation of Titanium and Zirconium from Concentrated and Preconcentrated Sands. I 802

BRIEF REPORTS

A. BĂTCĂ, A. BĂRBULESCU

The Thermic Stability of the Inclusion Compound $Na_{22}(SiO_2 \cdot Al_2O_3)_{12}(NO_3)_{10}$ 805

E. CUREA, M. FĂGĂRĂŞAN

The Spectrophotometric Determination of Prometazine Alongside of Chlorediazepoxide, Meprobamate and Barbiturics 806

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БАРБУЛЕСКУ, А. НИКОЛАЕ

Исследования по серии трицикло [7.3.1.$0^{2,7}$] тридеканов. IV. Сложные азины 8-алкил-трицикло [7.3.1.$0^{2,7}$] тридекан-2-оле-13-нов 741

Е. АНГЕЛЕСКУ, Т. БЫСЧЕАНУ, И. В. НИКОЛЕСКУ

Каталитическая селективная димеризация этилены 745

М. ЛУКА, Ф. Ф. МУГАЛИНСКИ, В. В. КАСИАНОВ, М. М. ГУСЕИНОВ, В. ЛАПИН

Алкилирование α-нафтола с 1-октеном в присутствии серной кислоты 751

Р. ЛИПКОВИЧ, Г. АНДРЕЕСКУ, И. ИОРДАКЕ, М. МИХЭИЛЕСКУ, И. АНТОНЕСКУ.

Определение ароматических углеводоролов C_9 в бензине каталитического реформинга. II. Отделение псевдодокумента 754

А. МЕГЕА, А. ЗАХАРИЯ

Фосфат мочевины. Структура. Свойства 757

К. КОСТИН, С. ФЭТУ, Д. ФЭТУ

Термическое разложение гексабромосмия при помощи хинины, цинхониды, бруцины, стрихнины 760

И. БАЛАСАНИАН, К. КАЛИСТРУ, И. ГРИГОРИУ

Анализ на ЭВМ процесса каталитического окисления SO_2 протекавший в усовиях равновесия 763

О. ИОРДАКЕ

Модель с двумя уравнениями для феномен передач 771

М. Р. КАТАНЭ, В. ЛАЙБЕР

Контроль при помощи математической модели одного теплообменника 775

Г. ИОРДАКЕ, Г. ЕНЕ

О расчете силы действия в шнековой центрифуге. 781

Е. ПЭТРАШКУ, К. ВИША

Изучение сопротивления коррозии у некоторых материалов в кислой среде 786

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ

Графическии метод для определение концентрации двух компонентов 789

Г. ЗУКИ, Г. МОРАИТ, Ф. КИРАЛЕУ

Спектрическое изучение с инфракрасными и ультрафиолетовыми и ЯМР некоторых этиловых сложных эфиров аминоалкилфосфония произведодные бензальдегида. III 791

Е. КИВУЛЕСКУ, М. ТОАДЕР, П. БАДЕР, Б. Д. БАДЕР

Характеристика при помощи газовой кроматографией углеводородной доли C_5 полученная при пиролизе бензин 796

К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЕАНУ, И. НИКУЛЕСКУ, К. СЫРБУ, Л. ПРЕКУП

Определение следов ионов Ca^{2+} в органических растворителях 799

Л. ВЛЭДЕСКУ, Г. ДРИКУ

Выделение титана и циркония из концентрированных и преконцетрированных песках 802

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. БЫТКЭ, А. БЭРБУЛЕСКУ

Стабильность инклюзионного соединения — $Na_{22}(SiO_2 \cdot Al_2O_3)_{12}(O_3)_{10}$ 805

Е. КУРЯ, М. ФЭГЭРЭШАН

Спектрофотометрическое определение прометазина в присутствии хлор-диазепоксида, непробамата и барбитуриков 806

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE
Untersuchungen in der Reihe Tricyklo [7.3.1.$0^{2,7}$] Tridekane. IV. Mischazyme der 8-Alkyl-Tricyklo [7.3.1.$0^{2,7}$]-Tridekan-2-ole-13-one. 741

E. ANGELESCU, T. BÎSCEANU, I. V. NICOLESCU
Selektive katalytische Dimerisation des Äthylens 745

M. LUCA F. F. MUGANLINSCHI, V. V. KASIANOV, M. M. GUSEINOV, V. LAPIN
Alkylation des α-Naphthens mit 1-Oktan in Gegenwart von Schwefelsäure 751

R. LIPKOVICS, GH. ANDREESCU, I. IORDACHE, M. MIHĂILESCU, I. ANTONESCU
Bestimmung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen C_9 aus katalytischen Reformingbenzinen. II. Trennung des Pseudokumens 754

A. MEGHEA, A. ZAHARIA
Harnstoffphosphat. Gefüge. Eigenschaften 757

C. COSTIN, S. FĂTU, D. FĂTU
Wärmezersetzung der Mischverbindungen der Hexabromoosminsäure mit Chinin, Cinkonin, Brucin und Strichnin 760

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU
Analyse des Verlaufs des katalytischen SO_2-Oxydationsprozesses im Gleichgewicht mit Hilfe des Automatrehners 763

O. IORDACHE
Modeli mit 2 Gleichungen für Übertragungserscheinungen 771

M. R. CATANĂ, V. LAIBER
Kontrole eines Wärmeaustauschers durch mathematisches Modell 775

GH. IORDACHE, GH. ENE
Über die Berechnung der Antriebskraft bei Schnekknzentrifugen 781

E. PĂTRAŞCU, C. VIŞA
Untersuchung der Korrosionsfestigkeit einiger Materialen in Säuremedien 786

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI
Graphisches Verfahren für die Bestimmung der Konzentration von zwei Komponenten 789

GH. ZUCHI, GH. MORAIT, F. CHIRALEU
Spektraluntersuchung einiger Äthyl-Aminoalkylphosphonester, Derivate des Benzaldehydes in IR, MNR und UV. III 791

E. CHIVULESCU, M. TOADER, P. BADER, B. D. BADER
Kennzeichnung der bei der Benzinpyrolyse anfallenden Kohlenwasserstofffraktion C_5 durch Gaschromatographie 796

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, C. SÎRBU, L. PRECUP
Nachweis der Ca^{2+}-Ionenspuren in organischen Lösungsmitteln 799

L. VLĂDESCU, G. DRICU
Trennung des Titans und Zirkoniums aus konzentrierten und vorkonzentrierten Sanden. I 802

A. BĂTCĂ, A. BĂRBULESCU
Wärmestabilität der Einschlussverbindung Na_{22} $(SiO_2 \cdot ALl_2O_3)_{12}(NO_3)_{10}$ 805

E. CUREA, M. FĂGĂRĂŞEAN
Spektrophotometrische Bestimmung des Prometazins in Gegenwart von Chlordiazepoxyd, Meprobamat und Barbiturien. 806

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie Calea Plevnei 139, Bucureştii C.P. 2010

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE
Etudes dans la série des tricyclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridécanes. IV. Azimes mixtes de la 8-alkyl-tricyclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridécane-2-ole-13-one 741

E. ANGELESCU, T. BÎSCEANU, I. V. NICOLESCU
La dimérisation catalytique sélective de l'éthylène 745

M. LUCA, F. F. MUGANLINSKI, V. V. KASIANOV, M. M. GUSEINOV, V. LAPIN
Alkilation du α-naphthene avec 1-octene en presencey du acid sulphurique 751

R. LIPKOVICS, GH. ANDREESCU, I. IORDACHE, M. MIHAILESCU, I. ANTONESCU
Etablissement de la teneur en hydrocarbures aromatiques C_9 dans les essences de reforming catalytique. II. La séparation du pseudocumen 754

A. MEGHEA, A. ZAHARIA
Le phosphate d'urée. Structure et propriétés 757

C. COSTIN, S. FĂTU, D. FĂTU
La décomposition thermique des complexes de l'acide hexabromoosmique avec la quinine, la cinconine, la brucine et la strychnine 760

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU
L'analyse sur calculateur du déroulement à l'équilibre du processus d'oxydation catalytique du SO_2 763

O. IORDACHE
Modèle à deux équations pour les phénomènes de transfert 771

M. R. CATANĂ, V. LAIBER
Le contrôle par modèle mathématique d'un échangeur de chaleur 775

GH. IORDACHE, GH. ENE
Au sujet du calcul de la puisssance de commande chez les centrifuges à vis sans fin 781

E. PĂTRAŞCU, C. VIŞA
Etude de la résistance à la corrosion de certains matériaux en milieux acides 786

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI
Méthode graphique pour la détermination de la concentration de deux composants 789

GH. ZUCHI, GH. MORAIT, F. CHIRALEU
Etude spectrale en I.R., R.M.N. et U.V. de certains esters éthyliques aminoalkylphosphoniques dérivés de la benzaldéhyde. III 791

E. CHIVULESCU, M. TOADER, P. BADER, B. D. BADER
Caractérisation par chromatographie à gaz de la fraction d'hydrocarbures C_5 obtenus à la pyrolyse des essences 796

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, C. SÎRBU, L. PRECUP
Détermination des traces d'ions Ca^{2+} dans les solvants organiques 799

L. VLĂDESCU, G. DRICU
La séparation du titanium et du zirconium des sables concentrés et préconcentrés. I 802

BREVES COMMUNICATIONS
A. BĂTCĂ, A. BĂRBULESCU
La stabilité thermique du composé d'inclusion Na_{22} $(SiO_2.Al_2O_3)_{12}$ $(NO_3)_{10}$ 805

E. CUREA, M. FĂGĂRĂŞAN
Détermination spectrophotométrique de la prométazine à côté du chlorediazépoxyde, du méprobamate et des barbituriques 806

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139 Bucureşti, C.P. 2010

Știri din unitățile chimiei

Intrată în funcțiune cu întreaga capacitate, instalația pentru fabricarea antidăunătorilor de tip carbetox de la întreprinderea „Sinteza" din Oradea, echipată cu utilaj modern de înaltă tehnicitate, avînd la bază tehnologia realizată de Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — București, a atins parametrii proiectați. Primele cantități de antidăunători de acest tip au fost livrate agriculturii.

★

La Tîrgul internațional de la Leipzig, la care au participat firme și întreprinderi din 50 de țări, România a fost reprezentată de 13 întreprinderi de comerț exterior, ponderea revenind la ediția din această toamnă, industriilor chimică și de automobile. Produsului cosmetic Pell-Amar, realizat de întreprinderea MIRAJ — București, una din noutățile chimiei românești, i-a fost acordată medalia de aur.

★

Colectivul Combinatului de îngrășăminte chimice — Turnu Măgurele a realizat, în primele opt luni din acest an, o producție globală suplimentară în valoare de 28 milioane lei. În acest timp au fost date peste plan 16 500 tone îngrășăminte cu azot 100%, precum și 130 tone de utilaje tehnologice. Cele mai importante realizări au fost obținute de secțiile de amoniac I și II, uree I și II și azotat de amoniu.

★

Rafinorii de la Borzești și Dărmănești au fabricat peste sarcinile de plan ale lunii august importante cantități de produse petroliere: 662 tone benzine, 7 688 tone motorină și peste 14 240 tone păcură. Aceste depășiri, adăugate la plusurile acumulate în 7 luni totalizează peste 105 mii tone. Încărcate în vagoane-cisternă a 40 tone fiecare, plusurile date peste plan în 8 luni din acest an la Borzești și Dărmănești, ar putea forma o garnitură numărînd nu mai puțin de 3 191 vagoane.

★

În domeniul chimiei se valorifică în prezent importante deșeuri de acid sulfuric de la toate fabricile din țară, reziduuri care pînă acum cîțiva ani se deversau în rîuri. Prin valorificare se înlătură poluarea și se obține în plus un spor de producție de 34 mii tone acid sulfuric pe an; alcoolii grași, de la Combinatul petrochimic — Borzești, sînt utilizați acum ca agenți de flotație în minerit. Carbonatul de calciu precipitat, rezultat din tehnologia de fabricare a sodei caustice, se folosește ca amendament în agricultură. Cenușa de pirite rezultată la fabricarea acidului sulfuric, depozitată în halde, se utilizează în primul rînd pentru obținerea minereului de fier, a unor metale neferoase ca plumb, zinc, cupru, precum și ca adaos la măcinarea cimentului.

Aceste reziduuri aduc o economie de 140 milioane lei pe an.

★

Chimiștii de la Întreprinderea „Azur" din Timișoara au intrat în luna septembrie cu un spor de producție de peste 15 milioane lei, valoare ce depășește substanțial angajamentul asumat pe întregul an. Creșterea producției are la bază ridicarea indicelui de utilizare a agregatelor tehnologice și perfecționările aduse organizării muncii în toate sectoarele și schimburile de lucru. Concomitent cu mărirea producției, a crescut și numărul sortimentelor de lacuri, vopsele și săpunuri.

★

Colectivul Combinatului chimic — Făgăraș a continuat și în acest an să-și desfășoare activitatea productivă la cote superioare. Pregătirea temeinică și din vreme a fabricației a permis ca instalațiile să funcționeze mai bine, cu indici superiori. La aceasta a contribuit și acțiunea de perfecționare a tehnologiilor de fabricație, introducerea a noi metode eficiente. Totodată, în multe secții instalațiile au fost modernizate sporindu-li-se capacitatea de producție. Toate acestea au permis îndeplinirea sarcinilor de plan pe opt luni din acest an cu 12 zile mai devreme. Angajamentele luate în întrecerea socialistă au fost sumplimentate.

★

Petrochimiștii de la Brazi obțin rezultate meritorii atît în producție, cît și în acțiunea de economisire a combustibilului și a energiei electrice. În primele 7 luni din acest an economiile de combustibil, la Combinatul petrochimic—Brazi, se ridică la peste 6 400 tone, iar cele de energie electrică însumează peste 1,6 milioane kWh. Aceste economii au fost posibile datorită măsurilor luate începînd cu sectoarele de cercetare și terminînd cu fiecare loc de muncă. În fruntea acțiunii de bună gospodărire a combustibilului și energiei electrice se află colectivele instalațiilor D.A.V., cracare catalitică, reformare catalitică, piroliză, olefine și fenol.

★

Secția Oxo-2, cea mai nouă secție a Combinatului chimic — Rîmnicu Vîlcea, ocupă un loc fruntaș în întrecerea socialistă de pe platforma chimică vîlceană. Planul pe primele opt luni din acest an a fost depășit substanțial. Acest lucru se datorește activității rodnice a tinerilor care cuprind 90% din efectivul muncitorilor, fapt pentru care este numită cu drept cuvînt „Secția tineretului". Ei exploatează cu competență instalații din cele mai complexe și la un nivel superior de automatizare. „Secția tineretului" s-a angajat să suplimenteze valoarea producției, peste plan, în acest an, cu încă 5 milioane lei.

★

Buna organizare a muncii și exploatarea optimă a instalațiilor tehnologice constituie pîrghii principale asupra cărora colectivele secțiilor fenol și polistiren de la Uzina de cauciuc a Combinatului petrochimic — Borzești acționează pentru producții sporite și de bună calitate. În felul acesta ele au reușit ca în opt luni din acest an să obțină peste prevederi mai mult de 500 tone fenol și 370 tone polistiren.

★

Colectivul Combinatului de articole tehnice din cauciuc — Pitești a realizat în opt luni din acest an o producție suplimentară, de peste 5 milioane lei și a redus cheltuielile la 1000 lei producție-marfă cu 14,9 lei. O atenție deosebită se acordă diversificării producției. Pînă la sfîrșitul acestui an la Combinatul din Pitești se vor realiza încă 300 repere noi care se vor adăuga celor peste 20 de mii existente în fabricație. Sursele acestor realizări sînt: utilizarea la parametri superiori a capacităților de producție, scăderea consumurilor specifice, îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație.

★

Un produs realizat în ultimul timp la Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice—Buzău, care se bucură de unanime aprecieri, este folia de polietilenă înlocuitoare de hîrtie. Ea are parametrii fizico-mecanici superiori hîrtiei obișnuite — greutate mai mică, rezistență la rupere, impermeabilitate — ceea ce lărgește domeniul ei de utilizare. Un kg de hîrtie din polietilenă are o suprafață de circa 60 m² în timp ce, cu aceeași greutate, hîrtia obișnuită ajunge doar la 12—14 m². Hîrtia din polietilenă este un ambalaj excelent fiind utilizată în industria alimentară, a rulmenților și este pe cale să se extindă la ambalarea pieselor electronice, a pieselor de schimb pentru auto și tractoare ca și în alte domenii.

NICOLAE BĂRBULESCU
ANCA NICOLAE

Studii în seria triciclo[7.3.1.$0^{2,7}$] tridecanilor.

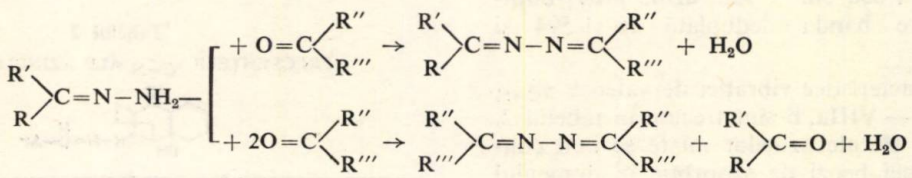
IV. Azine mixte ale 8-alchil-triciclo [7.3.1.$0^{2,7}$] tridecan-2-ol-13-onei*

D.C. 545.85

A series of mixed azines obtained as a result of the condensation of the hydrazones of 8-alkyl-tricyclo/7.3.1.$0^{2,7}$ / tridecane-2-ol-13-ones with substituted benzaldehydes are presented. The synthetized products have been characterised by physical and chemical methods. The data obtained from the study of the IR and M.N.R. spectra confirm the mixed azine structure of these products.

Multiplele întrebuinţări ale azinelor [1—5] au condus la iniţierea unui studiu în seria triciclo [7. 3. 1.$0^{2,7}$] tridecanului [6]. Astfel, în urma condensării hidrazonelor 8-alchiltriciclo[7.3.1.$0^{2,7}$]tridecan2-ol-13-onelor cu aldehide aromatice, s-au obţinut azine mixte, substanţe cu posibilă acţiune fiziologică.

Dintre metodele de sinteză a azinelor mixte [7—10], cea mai des folosită este condensarea hidrazonelor cu aldehide, cetone, chinone. În cazul acestei reacţii se formează ca produs secundar şi azina simetrică [7]:



Hidrazonele 8-alchil-triciclo[7.3.1.$0^{2,7}$]tridecan2-ol-13-onei s-au condensat cu benzaldehidă şi benzaldehide substituite, obţinîndu-se, conform schemei 1, azinele mixte corespunzătoare.

Datele caracteristice ale azinelor mixte sînt trecute în tabelul 1. Substanţele de acest tip dau halocromie cu acidul sulfuric concentrat.

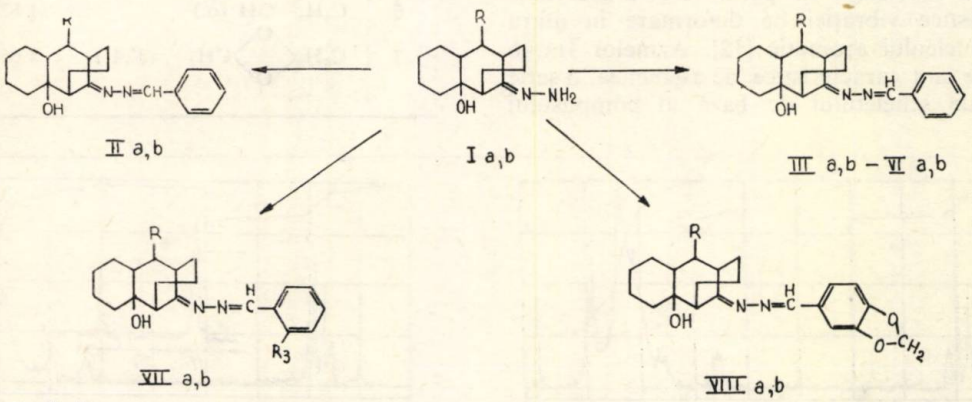
Azinele IIa, b — VIIIa, b au fost caracterizate prin spectrele în IR şi RMN.

În spectrele în IR, azinele prezintă vibraţii caracteristice determinate de prezenţa legăturii C = N în domeniul 1 610—1 665 cm^{-1} [7, 11].

Conform datelor din literatură, azinele alifatice prezintă vibraţii de valenţă pentru legătura C=N în domeniul 1 631—1 665 cm^{-1} [7, 11].

În cazul azinelor aromatice se constată o scădere a frecvenţei vibraţiei de valenţă, şi anume în domeniul 1 610—1 630 cm^{-1}.

În spectrele în IR ale azinelor mixte ar trebui să apară două benzi de absorbţie corespunzătoare frecvenţelor de vibraţie de valenţă ale celor două grupe —C = N diferite. Datele din literatură indică pentru aceste azine existenţa unei singure benzi sau a unei benzi dedublate, dar care nu poate fi atribuită la cele două grupe —C=N diferite. Aceste dedu-

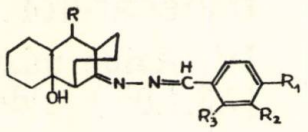


Schema I.

* Nota III a apărut în Revue Roumaine de Chimie **19**, 1974, p. 869.

Tabelul 1

CONSTANTELE CARACTERISTICE ALE AZINELOR MIXTE DE TIPUL:



Nr.	Azina	R	R_1	R_2	R_3	Formula brută	t. t, °C	Halocromie la H_2SO_4 conc.
1	IIa	H	H	H	H	$C_{20}H_{26}ON_2$	139 —140	roşu
2	IIIa	H	NO_2	H	H	$C_{20}H_{25}O_3N_3$	154 —155	roşu-rubin
3	IVa	H	$N(C_2H_5)_2$	H	H	$C_{24}H_{35}ON_3$	157 —158	roşu-corai
4	Va	H	$NHCOCH_3$	H	H	$C_{22}H_{29}O_2N_3$	184 —185	roşu
5	VIa	H	OH	H	H	$C_{20}H_{26}O_2N_2$	167 —167,5	cărămiziu
6	VIIa	H	H	H	OH	$C_{20}H_{26}O_2N_2$	144,5—146	portocaliu
7	VIII a	H		$O-CH_2-O$	H	$C_{21}H_{26}O_3N_2$	160 —161	portocaliu
8	IIb	CH_3	H	H	H	$C_{21}H_{28}ON_2$	113 —114	rubiniu
9	IIIb	CH_3	NO_2	H	H	$C_{21}H_{27}O_3N_3$	176,5—177	indigou
10	IVb	CH_3	$N(C_2H_5)_2$	H	H	$C_{25}H_{37}ON_3$	152,5—153	roşu-violet
11	Vb	CH_3	$NHCOCH_3$	H	H	$C_{23}H_{31}O_2N_3$	198 —199	portocaliu
12	VI b	CH_3	OH	H	H	$C_{21}H_{28}O_2N_2$	139 —140	portocaliu
13	VIIb	CH_3	H	H	OH	$C_{21}H_{28}O_2N_2$	142 —143	galben
14	VIIIb	CH_3		$O-CH_2-O$	H	$C_{22}H_{28}O_3N_2$	154 —154,5	galben-coniac

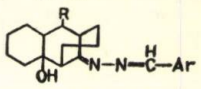
blări s-au întîlnit şi în cazul azinelor simetrice. De exemplu, azina izobutiraldehidei are banda dedublată la 1 651 şi 1 658 cm^{-1} sau azina *p-terţ*-butilpivalofenonei are banda dedublată la 1 594 şi 1 607 cm^{-1} [11].

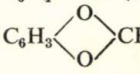
Frecvenţele caracteristice vibraţiei de valenţă $\nu_{C=N}$ a azinelor IIa, b — VIIIa, b sînt trecute în tabelul 2.

În spectrele în IR ale azinelor mixte se mai constată existenţa unei benzi de absorbţie în domeniul 1 600—1 620 cm^{-1} atribuită, în concordanţă cu datele din literatură [11], vibraţiei de valenţă a nucleului benzenic disubstituit. Printre alte frecvenţe caracteristice nucleului benzenic întîlnite în spectrele în IR ale azinelor, se pot menţiona cele din domeniul 740—760 cm^{-1}, în cazul unui nucleu aromatic substituit în orto, şi cele din domeniul 810—850 cm^{-1} în cazul unei substituţii în para. Aceste frecvenţe sînt caracteristice vibraţiei de deformare în afara planului a nucleului aromatic [12]. Azinelor IIa, b — VIIIa, b le sînt caracteristice, de asemenea, o serie de vibraţii ale scheletului de bază al compusului triciclic. În plus, apar frecvenţele caracteristice diverşilor substituenţi grefaţi pe nucleul aromatic.

Tabelul 2

FRECVENŢELE $\nu_{C=N}$ ALE AZINELOR MIXTE:



Nr.	Ar	$\nu_{C=N}$, cm^{-1}	
		R = H	R = CH_3
1	C_6H_5	1 646	1 650
2	$C_6H_4-NO_2$ (p.)	1 645	1 650
3	$C_6H_4-N(C_2H_5)_2$ (p.)	1 646	1 647
4	$C_6H_4-NHCOCH_3$ (p.)	1 647	1 647
5	C_6H_4-OH (p.)	1 647	1 645
6	C_6H_4-OH (o.)	1 635	1 638
7	 (3'.4')	1 650	1 649

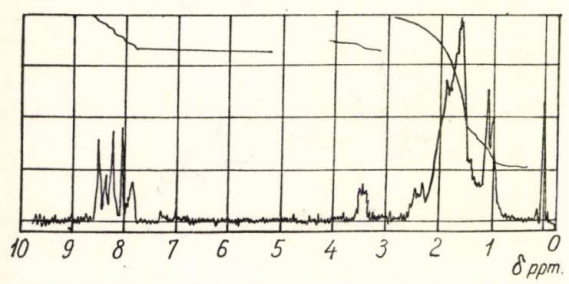


Fig. 1. Spectrul RMN al azinei III b $CDCl_3$.

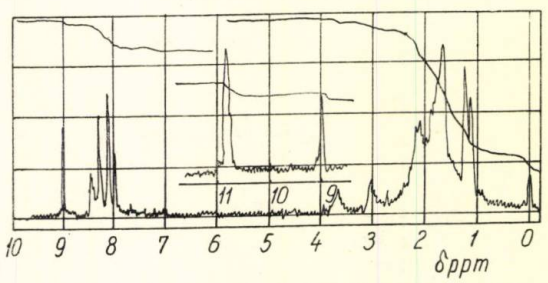


Fig. 2. Spectrul RMN al azinei III b $CDCl_3$ + TFA — d_1

În spectrele RMN ale azinelor mixte IIa, b—VIIIa, b caracteristic este semnalul dat de protonul grupei =N—N=CH—, care apare în domeniul δ=8,3—8,9 p.p.m.; valoarea sa este în concordanţă cu datele din literatură (δ =8,3—8,8 p.p.m.) [13].

Efectuînd spectrele RMN în $CDCl_3$ cu acid trifluoracetic deuterat (TFA-d_1) se constată o deplasare a acestui semnal spre valori mai mici ale cîmpului magnetic, şi anume în domeniul δ = 8,7—9,0 p.p.m. De exemplu, în cazul azinei IIIb semnalul de la valoarea δ = 8,52 p.p.m. (fig. 1) este deplasat spre valori mai mici ale cîmpului, şi anume la δ=9,01 p.p.m. (fig. 2).

Comparînd spectrele RMN ale azinelor în $CDCl_3$ cu cele în $CDCl_3$ + TFA-d_1 se constată o deplasare apreciabilă şi a protonului grupei hidroxil din poziţia 2 a moleculei. În $CDCl_3$ semnalul protonului grupei hidroxil se află în domeniul δ = 1,7—3,9 p.p.m., în timp ce în $CDCl_3$ + TFA-d_1 acest semnal este deplasat în domeniul δ = 8,9—10,9 p.p.m. De exemplu, la azina IIIb semnalul protonului grupei hidroxil de la δ = 1,74 p.p.m. în $CDCl_3$ (fig. 1) este deplasat la δ = 8,99 p.p.m. în $CDCl_3$ + TFA-d_1 (fig. 2). Spectrele azinelor IIa, b—VIIIa, b se diferenţiază în domeniul δ = 7—8 p.p.m., zonă caracteristică protonilor aromatici.

În cazul azinelor IIa şi IIb protonii nucleului aromatic formează un sistem de tip AA'BB'C. Cei cinci protoni apar sub formă de două multiplete complexe centrate la δ = 7,82 p.p.m. şi δ = 7,43 p.p.m.

În cazul azinelor care conţin în structura lor un nucleu aromatic substituit în para, protonii formează un sistem de tip AA'BB' sub formă de cvartet. De exemplu, în spectrul RMN al azinelor IIIa şi IIIb jumătatea cvartetului de la cîmp mai slab centrată la δ = 8,3 p.p.m. provine de la cei doi protoni vecini cu grupa —NO_2, iar cealaltă jumătate centrată la δ = 7,9 p.p.m. este dată de protonii vecini cu grupa —N=CH— (fig. 1).

Constanta de cuplaj J_{AB} = 8 c.p.s este în concordanţă cu valorile din literatură referitoare la un cuplaj vicinal orto.

În spectrele RMN ale azinelor VIIa şi VIIb, care conţin un nucleu aromatic substituit în poziţia orto, protonii aromatici formează un sistem ABCD sub forma unui multiplet complex în domeniul δ = 6,73—7,6 p.p.m.

Azinele VIIIa şi VIIIb, în domeniul caracteristic protonilor aromatici, prezintă un spectru de tip ABX, avînd constantele de cuplaj J_{AB}= 8 c.p.s şi J_{BX} = 1,5 c.p.s De exemplu, azina VIIIb are pentru protonii aromatici următoarele semnale: H_A — δ =6,86 p.p.m; H_B — δ = 7,18 p.p.m. şi pentru H_X — δ = 7,53 p.p.m.

Protonii H_X sînt cei mai dezecranaţi datorită vecinătăţii atît a grupei —CH=N—N =, cît şi a legăturii —C—O. Protonii H_B sînt dezecranaţi de grupa —CH=N—N=, iar asupra protonilor H_A se exercită numai efectul inductiv al legăturii —C—O.

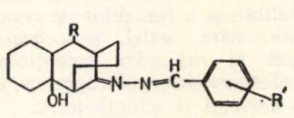
Caracteristic azinelor VIIIa şi VIIIb este un singlet intens la δ = 6,0 p.p.m., atribuit protonilor din grupa —O—CH_2—O—. Această deplasare spre cîmp mai slab a protonilor metilenici se datoreşte unei puternice dezecranări determinate de oxigenul eteric.

În rest, celelalte semnale din spectrele RMN ale azinelor VIIIa şi VIIIb prezintă valori comparabile cu ale azinelor IIa, b—VIIa, b.

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost înregistrate la un aparat U.R—20, iar spectrele RMN la un aparat Perkin-Elmer R—12 la 60 MHz, utilizînd tetrametilsilan ca etalon intern. Deplasările chimice au fost măsurate cu o precizie de ± 0,01 p.p.m. La sinteza azinelor mixte s-au folosit hidrazona Ia, cu temperatura de

Tabelul 3



Nr.	Azina	R	R'	M	Randament, %	Solvent	N, %	
							calculat	găsit
1	IIa	H	H	310	48,3	Benzină de extracţie	9,03	9,29
2	IIIa	H	*p*-NO_2	355	84,9	Toluen	11,83	11,95
3	IVa	H	*p*-$N(C_2H_5)_2$	381	50	Benzină de extracţie	11,02	11,32
4	Va	H	*p*-$NHCOCH_3$	367	81,2	MeOH	11,44	11,10
5	VIa	H	*p*-OH	326	61,4	EtOH : C_6H_6 (1 : 1)	8,58	8,78
6	VIIa	H	*o*—OH	326	71,6	EtOH	8,58	8,85
7	VIIIa	H	(3'4')OCH_2O	354	83,5	Toluen	7,90	8,07
8	IIb	CH_3	H	324	52	Benzină de extracţie	8,64	8,53
9	IIIb	CH_3	*p*-NO_2	369	94	Toluen: benzină de extracţie (1 : 1)	11,38	11,60
10	IVb	CH_3	*p*-$N(C_2H_5)_2$	395	45,5	Benzină de extracţie	10,63	10,88
11	Vb	CH_3	*p*-$NHCOCH_3$	381	75	*p*-Xilen	11,02	10,74
12	VIb	CH_3	*p*-OH	340	60,2	EtOH: benzen (1 : 2)	8,23	8,49
13	VIIb	CH_3	*o*—OH	340	71,4	EtOH	8,23	8,25
14	VIIIb	CH_3	(3'4')OCH_2O	368	83,3	Toluen: benzină de extracţie (1 : 1)	7,61	7,76

topire la 90—92°C, şi hidrazona Ib, cu temperatura de topire 109—110°C, obţinute conform metodei din lucrarea [14].

Condensarea hidrazonelor 8-alchil-triciclo[7. 3. 1.0^{2,7}] tridecan-2-ol-13-onelor cu benzaldehidă şi benzaldehide substituite

La 0,02 moli hidrazonă I dizolvată în 25 ml alcool etilic absolut se adaugă, în porţiuni şi sub agitare, 0,02 moli benzaldehidă substituită dizolvată în 10 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacţie se încălzeşte timp de 10 min. la 60—80°C, după care se menţine în vas închis, la temperatura camerei, timp de 4 zile.

În cazul azinelor IIIa şi IIIb reacţia are loc rapid, iar produsul de reacţie se menţine la temperatura camerei 12 ore.

Formarea azinelor IIa şi IIb este favorizată de prezenţa în mediul de reacţie a unor cantităţi catalitice de acid acetic. În rest, sinteza are loc conform metodei prezentate.

Azinele sintetizate sînt substanţe cristaline de culoare albă sau slab-gălbui.

Randamentele de reacţie, solvenţii de recristalizare şi datele analizei de azot sînt trecute în tabelul 3.

Concluzii

În urma condensării hidrazonelor 8-alchil-triciclo [7.3.1.0^{2,7}]tridecan-2-ol-13-onelor cu benzaldehidă şi benzaldehide substituite se obţin azine mixte.

Datele obţinute din studiul spectrelor în IR şi RMN confirmă structura de azină mixtă a produşilor sintetizaţi.

Bibliografie

1. Fusco, V. C. şi Harshman, R. C., Brevet S.U.A. nr. 2813112, 1957, Chem. Zentr. 1959, p. 7997.
2. Monroe, F. R. şi Rapp, D. E., Brevet S.U.A. nr. 2906783, 1959, Chem. Zentr, 1962, p. 8781.
3. Ohri, M., Sugishima, K., Ono, S. şi Ueno, S., Brevet japonez, nr. 74 18, 917, 1974; C.A. 81, 1974, 65370 n.
4. Mahuzier, G., Kirkacharian, B. S. şi Harfouche Obeika, C., Analyt. Chim. Acta 76, 1975 p. 79.
5. Derry Fishel, L. U.S.N.T.I.S., AD/A Rep. 1974, No. 000344/2 G.A.; C.A. 83, 1975, 113780 n.
6. Nicolae, A. Teză de doctorat, 1974.
7. Frederickson, L. D., Analyt. Chem. 36, 1964 p. 1349.
8. Yamashita, K., Nawa, H. şi Hosomura, N., Brevet japonez nr. 7530,816, 1975 C.A. 83, 1975, 42809 g.
9. Mathur, S. S. şi Suschitzky, H., Tetrahedron Letters 1975, p. 785.
10. Eichenhofer, K. W. şi Schliebs, R., Brevet R.F.G. nr. 2349490, 1975; C.A. 83, 1975, 27578 v.
11. Elguero, J., Jacquier, R. şi Marzin, C. Bull. Soc. Chim. France 1968, p. 713.
12. Avram, M. şi Mateescu, D. Gh., Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p.274.
13. Elguero, J., Jacquier, R. şi Marzin, C., Bull. Soc. Chim. France 1968, p. 1374.
14. Bărbulescu, N. şi Nicolae, A., Rev. Roumaine Chim. 19, 1974, p. 869.

* * *

recenzie

J. INCZÉDY: Analytical Applications of Complex Equilibria. **Aplicaţii analitice ale echilibrelor de complexare.** Akadémiai Kiadó. Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences — Budapesta, 1976, 415 pag.

Cartea profesorului J. Inczédy de la Departamentul de chimie analitică al Universităţii de inginerie chimică din Veszprém-Ungaria, reprezintă o monografie asupra aplicaţiilor analitice ale echilibrelor de complexare.

Partea introductivă a lucrării (capitolul 1) prezintă succint elementele de bază ale chimiei complecşilor. Sînt tratate aspectele generale privind echilibrele de formare ale complecşilor în soluţie, corelaţiile dintre acestea şi echilibrele acid-bază şi de oxidoreducere. Sînt date metodele generale de calcul cantitativ al concentraţiilor de echilibru pentru speciile chimice angajate în echilibre complexe. Se discută îndeosebi influenţa *p*H-ului soluţiei asupra echilibrelor de formare a complecşilor. Tot în partea introductivă se prezintă succint elemente de cinetică şi termodinamica reacţiilor de formare a complecşilor în soluţie şi dependenţa constantelor de echilibru de natura solventului.

În capitolul 2 sînt trecute în revistă metodele de determinare a constantelor de echilibru. Sînt date, mai întîi, metodele potenţiometrice şi spectrofotometrice pentru determinarea constantelor de aciditate. Constantele de stabilitate ale complecşilor sînt descrise separat pentru complecşii mononucleari şi polinucleari, făcînd apel la diferite posibilităţi de determinare a concentraţiilor de echilibru şi a funcţiilor de concentraţie. Sînt date, astfel, procedeele care apelează la măsurări potenţiometrice, spectrofotometrice, polarografice, extracţie cu solvenţi şi schimb ionic.

Capitolul 3 al lucrării este rezervat unei ample relatări, atît asupra aplicaţiilor directe ale complecşilor în metodele de analiză cît şi asupra utilizării acestora pentru mărirea selectivităţii a numeroase metode de separare şi dozare. Sînt indicate posibilităţile de determinare a parametrilor operaţionali optimi ai metodelor de dozare, cu ajutorul constantelor de stabilitate şi a constantelor condiţionale de echilibru. Sînt tratate din acest punct de vedere, succesiv, metodele gravimetrice, metodele titrimetrice bazate pe reacţii de neutralizare, de precipitare, de complexare şi de oxidoreducere, metodele polarografice, spectrofotometrice, metodele de separare prin extracţie cu solvenţi, prin schimb ionic şi prin electroforeză. Pentru toate aceste domenii ale analizei chimice, sînt stabilite relaţii specifice de determinare a parametrilor operaţionali şi se dau exemple de aplicaţii pentru soluţionarea unor probleme de ordin practic privind optimizarea metodelor de analiză.

Capitolul 4 cuprinde o serie de tabele cu constante de echilibru analitice: constante de aciditate şi de stabilitate, produse de solubilitate, constante ale echilibrelor de oxidoreducere, constante de extracţie, constante de schimb ionic. Această carte reprezintă un material foarte util pentru cunoaşterea şi utilizarea echilibrelor de formare a complecşilor în chimia analitică şi este bazată atît pe o bogată bibliografie de specialitate care însumează 880 de citate, cît şi pe o vastă experienţă a autorului. Lucrarea este redactată într-un stil clar, noţiunile teoretice sînt introduse cu discernămînt, urmărind scopul practic al fiecărui capitol. Aplicaţiile numerice care se dau ori de cîte ori este necesar, permit pe lîngă cunoaşterea mai riguroasă a principiilor de bază şi însuşirea tehnicilor de calcul pentru aplicarea acestor principii.

Prin întregul său cuprins, lucrarea reprezintă un instrument de informare şi de lucru în domeniul optimizării metodelor de analiză, domeniu de mare actualitate în chimia analitică modernă.

C. LUCA

EMILIAN ANGELESCU
TATIANA BÎSCEANU
IOAN V. NICOLESCU

Dimerizarea catalitică selectivă a etilenei

D.C. 66.097.3 :547.313.2

The activity of some binary and ternary organometallic catalyst complexes in the selective dimerization reaction of ethylene to 1 — 2-butenes has been studied. The binary catalysts were compounds formed by the interaction of nickel or cobalt-acetyl-acetonate with triethyl-aluminium or diethyl-aluminium monochloride; the ternary ones have been obtained by addition of triphenylphosphine to the binary catalytical compositions. The establishment of optimal operational regime parameters has been followed for conditions in which the reaction had been achieved in toluenic catalyst solutions. Gas-volumetric determinations on the catalyst formation reaction have been carried out and the spectra in the visible field of the catalytical solutions have been studied. Some contribution to a more precise determination of the mechanism has been made on the basis of the results obtained.

În domeniul reacţiilor de dimerizare catalitică a α-alchenelor, s-au înregistrat în ultimii ani numeroase şi însemnate succese. Un interes deosebit îl prezintă următoarele direcţii, care deschid noi perspective în sinteza petrochimică industrială:

— dimerizarea etilenei şi codimerizarea etilenei-propilenei pentru obţinerea monoolefinelor cu C_4 şi C_5; pe baza unor astfel de tehnologii, se poate mări producţia de monomeri dienici şi de cauciuc sintetic;

— dimerizarea propilenei şi codimerizarea propilenei-izobutenei, în scopul obţinerii carburanţilor cu cifră octanică ridicată;

— dimerizarea propilenei cu obţinerea 4-metilpentenei-1, care, prin polimerizarea stereospecifică, formează un polimer termoplastic cu calităţi de utilizare superioare; ea asigură totodată baza de materii prime pentru fabricarea izoprenului prin dehidrocracarea metilpentenelor.

Interesul tehnologic pentru aceste noi fabricaţii impune realizarea lor în condiţii de conversie şi selectivitate ridicată. În acest scop s-a experimentat o gamă largă de catalizatori, ca cei de litiu sau de potasiu dispersat în hidrocarburi [1], sau cei depuşi pe suport [2], catalizatori de nichel sau cobalt depuşi pe suporţi poroşi [3—7], combinaţii organoaluminice [8—9] sau catalizatori complecşi organometalici [10—16]. Aceştia din urmă prezintă atît valori ridicate de activitate şi selectivitate, cît şi avantajul folosirii unor procese continue, în regim de presiune normală.

În această lucrare se studiază activitatea şi selectivitatea următoarelor tipuri de sisteme complexe organometalice, în reacţia de dimerizare a etilenei:

— Catalizatori binari obţinuţi din acetilacetonat de nichel sau de cobalt şi trietilaluminiu sau clorură de dietilaluminiu.

— Catalizatori ternari obţinuţi prin adăugarea de trifenilfosfină în timpul complexării sistemelor binare menţionate.

S-a presupus că folosirea $Al(C_2H_5)_3$, a $AlCl(C_2H_5)_2$ şi a $P(C_6H_5)_3$ ca agenţi de complexare duce la obţinerea unor complecşi de coordinaţie cu natură diferită şi, implicit, cu activitatea catalitică diferenţiată. Natura liganzilor cationului tranziţional va influenţa atît stabilitatea legăturilor coordinative din complexul catalitic, cît şi capacitatea de complexare şi de activare a moleculei de etilenă pe cationul tranziţional.

Rezultatele referitoare la activitate s-au corelat atît cu determinările gaz-volumetrice ale reacţiei de formare a complecşilor catalitici, cît şi cu spectrele în vizibil ale soluţiilor toluenice de catalizatori complecşi. Pe baza acestor corelaţii se aduc unele contribuţii la precizarea mecanismului de reacţie.

Metode experimentale

Pentru efectuarea reacţiilor de dimerizare a etilenei s-au folosit următorii reactivi:

— etilenă de puritate 98,8%;

— $Ni(C_5H_7O_2)_2$ şi $Co(C_5H_7O_2)_2$ preparaţi din clorurile hexahidratate de nichel şi, respectiv, cobalt, acetilacetonă şi acetat de sodiu în mediu alcalin [17].

— $Al(C_2H_5)_3$ şi $AlCl(C_2H_5)_2$ de fabricaţie „Serva" şi puritate 98%.

— $P(C_6H_5)_3$ preparată prin condensarea bromurii de fenilmagneziu cu PCl_3 [18].

Reacţiile de dimerizare catalitică a etilenei s-au efectuat în mediu omogen; complecşii catalitici binari sau ternari s-au preparat direct în reactorul de dimerizare, prin adăugarea compusului alchilaluminic la o soluţie toluenică de acetilacetonat al metalului tranziţional, respectiv la soluţia amestecului format din acetilacetonatul metalului tranziţional şi trifenilfosfină.

Reacţiile au fost realizate într-o instalaţie de laborator în regim dinamic, la presiune atmosferică.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE CATALITICE ALE UNOR SISTEME COMPLEXE ÎN REACȚIA DE DIMERIZARE A ETILENEI

Complex catalitic	Raport molar $NiAc_2/AlR_3/PPh_3$	Randamentul, $C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ %	Conversie specifică, %	
			1-C_4H_8	2-C_4H_8
$Ni(C_5H_7O_2)_2 - Al(C_2H_5)_3$	1 : 9	2,2	54,7	45,3
$Ni(C_5H_7O_2)_2 - Al(C_2H_5)_3 - P(C_6H_5)_3$	1 : 9 : 3	4,1	97,3	2,7
$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2$	1 : 9	9,3	27,0	73,0
$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1 : 9 : 3	48,0	5,0	95,0
$Co(C_5H_7O_2)_2 - Al(C_2H_5)_3$	1 : 9	1,8	66,6	33,4
$Co(C_5H_7O_2)_2 - Al(C_2H_5)_3 - P(C_6H_5)_3$	1 : 9 : 3	2,8	95,2	4,8
$Co(C_2H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2$	1 : 9	7,8	36,0	64,0
$Co(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1 : 9 : 3	39,7	16,8	82,2

Reactorul de dimerizare a fost prevăzut cu sistem de termostatare. Instalația a permis efectuarea tuturor manipulărilor sub atmosferă de argon uscat și purificat. Produsele de reacție gazoase au fost captate și analizate cromatografic, folosind o coloană de 2 m cu fază staționară dimetilsulfolan pe celit, iar ca eluent hidrogen.

Activitatea catalitică s-a apreciat ca randament de transformare a etenei în amestec de 1- și 2-butenă; activitatea specifică s-a exprimat sub forma conversiei procentuale a etenei în 1-, respectiv, 2-butenă. În condițiile de reacție nu s-a sesizat formarea de polietilenă solidă sau de oligomeri superiori de etilenă.

Rezultate și discuții

În scopul selectării unor catalizatori activi pentru reacția de dimerizare a etilenei la butenă, au fost testați complecși organometalici binari și ternari pe bază de acetilacetonat de nichel sau cobalt și compuși alchilaluminici. Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelul 1.

Reacțiile de dimerizare a etenei s-au efectuat la presiune atmosferică, în mediu de toluen, timp de 60 min. S-a lucrat la un regim termic de 50°C, cu debite constante de alimentare a reactorului cu monomer de 7,2 l/h.

În baza ipotezei că atît activarea moleculei de etenă, cît și etapa de adiție dimeră se produc în sfera de coordinare a cationului tranzițional din complexul catalitic, s-au utilizat în toate reacțiile concentrații constante de compus tranzițional și compoziții catalitice identice, exprimate prin valori constante ale raportului molar de interacțiune a componentelor sistemului catalitic.

Din analiza rezultatelor înscrise în tabelul 1 se observă următoarele:

— catalizatorii preparați pe bază de $Ni(C_5H_7O_2)_2$ prezintă, în general, activități superioare față de cei obținuți din $Co(C_5H_7O_2)_2$;

— folosirea $AlCl(C_2H_5)_2$ ca agent de complexare conferă catalizatorilor activități mai ridicate decît în cazul utilizării $Al(C_2H_5)_3$;

— activitatea catalizatorilor ternari este net superioară, comparativ cu a celor binari; valorile de activitate prezintă variații mici pentru catalizatorii preparați cu $Al(C_2H_5)_3$ și diferențe de cinci ori mai mari pentru sistemele care conțin $AlCl(C_2H_5)_2$;

— catalizatorii ternari prezintă selectivități foarte ridicate față de cei binari corespunzători. Sistemele complexe ternare care conțin $Al(C_2H_5)_3$ sînt selective în obținerea 1-butenei, spre deosebire de cele pe bază de $AlCl(C_2H_5)_2$ care au o selectivitate maximă în formarea 2-butenei, cu preponderență a izomerului *trans*.

Ținînd seama de valorile maxime de activitate și selectivitate pe care le prezintă sistemul complex $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_2$, s-a considerat interesant să se urmărească influența diferiților parametri de regim asupra proprietăților acestui catalizator.

Compoziția complexă care conferă sistemului catalitic activitate maximă s-a stabilit efectuînd reacții de dimerizare a etenei, în mediu de toluen, la temperatura de 50°C, folosind catalizatori obținuți prin interacțiunea $AlCl(C_2H_5)_2$ cu compusul tranzițional în diferite rapoarte molare. Raportul molar $Ni(C_5H_7O_2)_2/P(C_6H_5)_3$ s-a menținut constant în toate determinările și a fost de 1/3.

Din datele reprezentate în figura 1 rezultă că activitatea maximă se obține în cazul utilizării unui complex catalitic cu compoziția $AlCl(C_2H_5)_2 : Ni(C_5H_7O_2)_2 : P(C_6H_5)_3$ (9 : 1 : 3), cînd se obțin randamente în butene de 45,6%. Pe tot domeniul de compoziții catalitice investigat, selectivitatea raportată la formarea butenelor, variază între 91 și 98%, fiind maximă pentru compoziția complexă care prezintă și un maxim de activitate.

În ceea ce privește compoziția izomeră a butenelor formate, raportul 1—C_4H_8/2—C_4H_8 se modifică în funcție de compoziția catalitică, așa cum reiese din datele din figura 2.

Rapoartele de complexare cu compoziția molară Al/Ni de la 1 la 4,5 sînt selective pentru formarea 1-butenei, iar cele superioare, pentru formarea 2-butenei, cu un maxim pentru raportul Al/Ni = 9. În ceea ce privește compoziția izomeră a 2-butenei, trebuie subliniat faptul că, indiferent de compoziția catalitică, izomerul *trans*-2-butenă predomină.

Influența temperaturii de reacție asupra proprietăților catalitice ale complexului format la o compo-

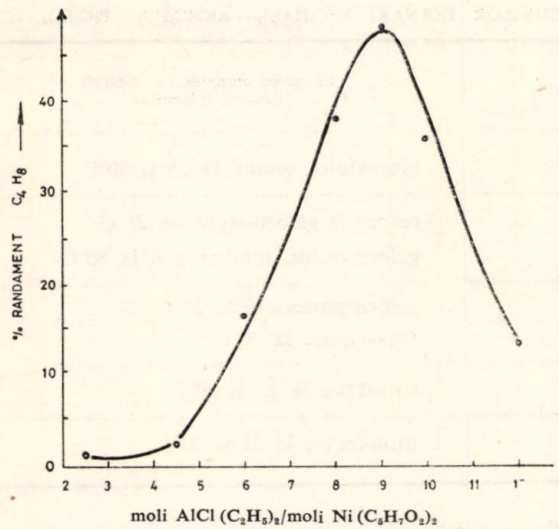


Fig. 1. Variaţia activităţii catalitice în funcţie de compoziţia molară a catalizatorului:

concentraţie de catalizator total, 2g/100 ml volum de reacţie; debit de alimentare cu C_2H_4, 7,2 l/h; timp de reacţie, 60 min.; temperatură de reacţie, 50°C; raport molar, $Ni(C_5H_7O_2)_2 : P(C_6H_5)_3 = 1:3$.

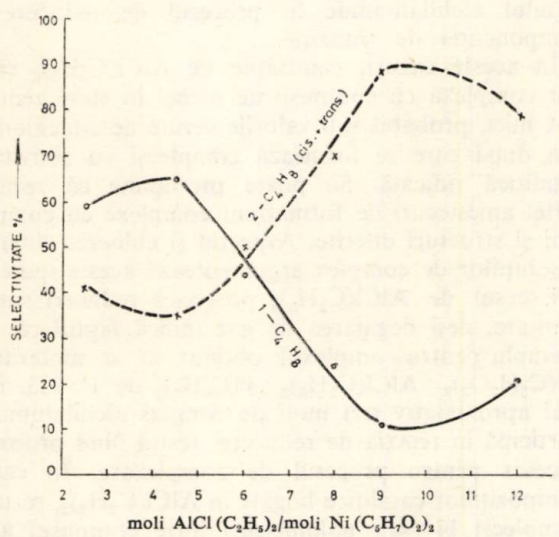


Fig. 2. Variaţia compoziţiei izomere a butenelor în funcţie de compoziţia catalitică:

concentraţie de catalizator total, 2g/100 ml volum de reacţie; debit de alimentare cu C_2H_4 = 7,2 l/h; timp de reacţie, 60 min.; temperatură de reacţie, 50°C; raport molar, $Ni(C_5H_7O_2)_2 : P(C_6H_5)_3 = 1:3$.

ziţie $AlCl(C_2H_5)_2$: $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $P(C_6H_5)_3$ = 9 : 1 : 3 s-a studiat pe domeniul 0—75°C. S-a lucrat cu concentraţii constante de catalizator total şi debite egale de alimentare a reactorului cu etilenă.

Din rezultatele înscrise în figura 3 se constată că randamentele globale în C_4H_8 variază crescător pe domeniul 0—55°C. Temperaturile de regim mai ridicate duc la randamente mai scăzute în butenă, deşi conversiile etilenei înregistrează creşteri relativ mici, dar progesive. Acest lucru se poate datora formării unor cantităţi mici de oligomeri superiori, ca rezultat al măririi frecvenţei etapei de creştere sau al transformării speciilor complexe cu activitate optimă în complecşi cu compoziţie şi structură diferită. Variaţia compoziţiei izomere a butenelor formate este ilustrată de datele reprezentate în figura 4.

Influenţa concentraţiei de etilenă asupra randamentelor de transformare a monomerului în dimer sînt redate în figura 5. Se constată că randamentele în butenă variază liniar în funcţie de presiunea parţială a etilenei.

Din analiza acestor rezultate se pot trage următoarele concluzii:

— activitatea catalitică variază în funcţie de concentraţia compusului tranziţional; ea se poate atribui unor combinaţii complexe de nichel în stare de oxidare inferioară şi cu cifră de coordinaţie redusă;

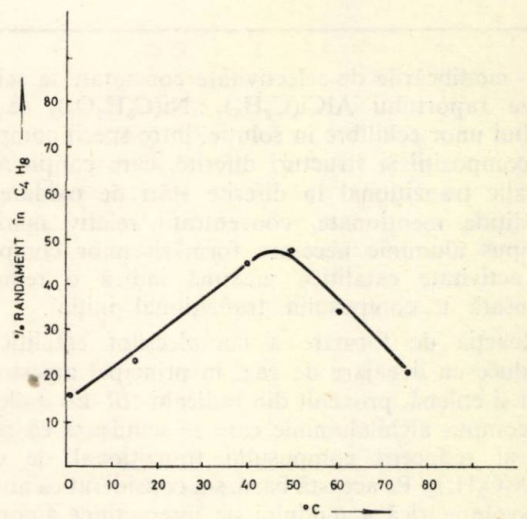


Fig. 3. Variaţia randamentelor în butenă în funcţie de temperatura de reacţie:

concentraţie de catalizator total, 2g/100 ml volum de reacţie; compoziţie catalitică, $AlCl(C_2H_5)_2$: $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $P(C_6H_5)_3$ = 9:1:3; debit de alimentare cu C_2H_4, 7,2 l/h; timp de reacţie, 60 min.

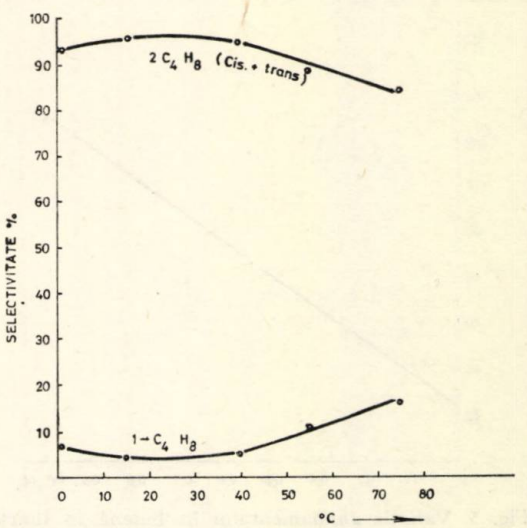


Fig. 4. Variaţia compoziţiei izomere a butenelor în funcţie de temperatura de reacţie:

concentraţie de catalizator total, 2g/100 ml volum de reacţie; compoziţie catalitică, $AlCl(C_2H_5)_2$: $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $P(C_6H_5)_3$ = 9:1:3; debit de alimentare cu C_2H_4, 7,2 l/h; timp de reacţie, 60 min.

Tabelul 2

DETERMINĂRILE GAZ-VOLUMETRICE DE FORMARE A CATALIZATORILOR TERNARI $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$

Nr. ctr.	Rapoarte molare $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$	$\frac{\text{m moli gaz}}{\text{m moli Ni}(C_5H_7O_2)_2 \text{ (la 50°C)}}$	Culoarea complexului catalitic (soluție toluenică)
1	1 : 1 : 3	0,48	brun-violet, solubil la 25 și 50°C
2	1 : 2 : 3	1,46	suspensie galben-închis la 25°C galben-închis, total solubil la 50°C
3	1 : 3 : 3	1,96	galben-portocaliu la 25°C roșu-vișiniu la 50°C
4	1 : 6 : 3	2,17	roșu-brun la 25 și 50°C
5	1 : 9 : 3	2,48	brun-închis la 25 și 50°C

— modificările de selectivitate constatate la schimbarea raportului $AlCl(C_2H_5)_2 : Ni(C_5H_7O_2)_2$ se pot atribui unor echilibre în soluție, între specii complexe cu compoziții și structuri diferite, care conțin atom metalic tranzițional în diferite stări de oxidare. În condițiile menționate, concentrații relativ mari de compus aluminic necesare formării unor complecși cu activitate catalitică maximă indică o reducere avansată a compusului tranzițional inițial.

Reacția de formare a complecșilor catalitici se produce cu degajare de gaz, în principal amestec de etan și etilenă, provenit din radicalii etil din molecula de compus alchilaluminic care se scindează ca rezultat al reducerii compusului tranzițional de către $AlCl(C_2H_5)_2$. Pe această bază, s-a considerat că analiza gaz-volumetrică a modului de interacțiune a componentelor catalitice poate furniza date suplimentare care se pot corela cu observațiile făcute. Aceste rezultate sînt înscrise în tabelul 2.

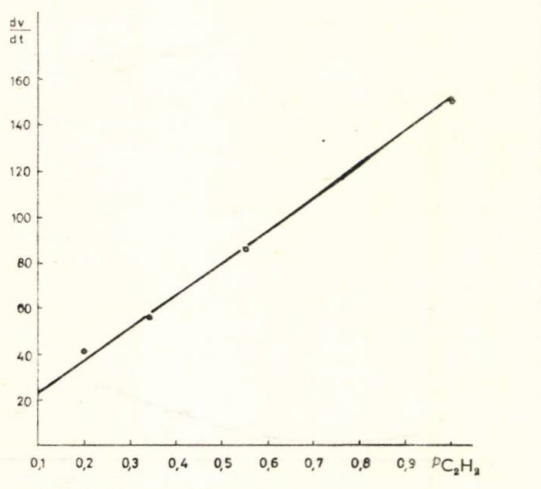


Fig. 5. Variația randamentului în butenă în funcție de presiunea parțială a etilenei:

concentrație de catalizator total, 2g/100 ml volum de reacție; compoziție catalitică $AlCl(C_2H_5)_2 : Ni(C_5H_7O_2)_2 : P(C_6H_5)_3 = 9 : 1 : 3$; temperatură de reacție, 55°C; timp de reacție, 60 min:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\text{moli } C_4H_8}{\text{at.g Ni.h}}$$

Se constată că pentru concentrații constante de acetilacetonat de nichel și trifenilfosfină mărirea progresivă a molarității de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$ între limitele 1 : 1 : 3 și 1 : 3 : 3 are ca rezultat degajarea unor cantități de gaz care indică consumul aproape total al compusului alchilaluminic în procesul de reducere a componentei de tranziție.

În aceste cazuri, cantitățile de $AlCl(C_2H_5)_2$ care pot complexa cu compușii de nichel în stare redusă sînt mici, probabil sub valorile cerute de stoichiometria după care se formează complecși cu activitate catalitică ridicată. Se poate presupune că rezultă astfel amestecuri de formațiuni complexe cu compoziții și structuri diferite. Aspectul și culoarea diferită a soluțiilor de complex argumentează aceste ipoteze.

Excesul de $AlCl(C_2H_5)_2$ provoacă reduceri suplimentare, deși degajarea de gaz indică faptul că, de exemplu pentru complexul obținut la o molaritate $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$ de 1 : 9 : 3, numai aproximativ trei moli de compus alchilaluminic participă în reacția de reducere, restul fiind probabil necesar pentru procesul de complexare. În cazul compozițiilor catalitice bogate în $AlCl(C_2H_5)_2$, rezultă complecși bi- sau polinucleari între compusul aluminic, fosfină și compușii de nichel redus, cu formarea unor complecși care au o compoziție și structură care le conferă o activitate catalitică ridicată. În sprijinul acestor observații se pot interpreta și spectrele în vizibil ale soluțiilor catalitice, formate la diferite rapoarte molare de interacțiune a componentelor. Acetilacetonatul de nichel prezintă pe domeniul 340—400 nm o absorbție continuă (fig. 6, curba *7*).

Catalizatorii cu compoziția $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$ în limitele 1 : 1 : 3 și 1 : 9 : 3 prezintă un maximum la 355 nm caracteristic complecșilor cu transfer de sarcină (curbele *1—6*). Intensitatea de transmisie scade pe măsură ce crește raportul Al/Ni. Rezultă că mărirea raportului de interacțiune a componentelor catalitice are ca efect o creștere progresivă a concentrației de complex catalitic. Depășirea raportului Al/Ni = 9 aduce modificări în spectru legate, probabil, de modificări esențiale ale compoziției și structurii formațiunilor complexe

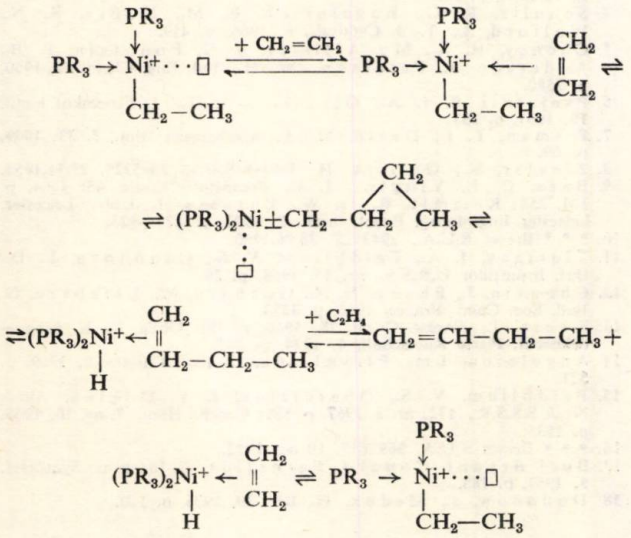
catalitice sub efectul unui exces mare de $AlCl(C_2H_5)_2$.

Pe baza corelării acestor rezultate experimentale cu valorile de activitate catalitică, se poate aprecia că activitatea catalitică se datorește unor formațiuni complexe care conțin atomi de nichel într-o stare avansată de reducere, chiar zerovalentă.

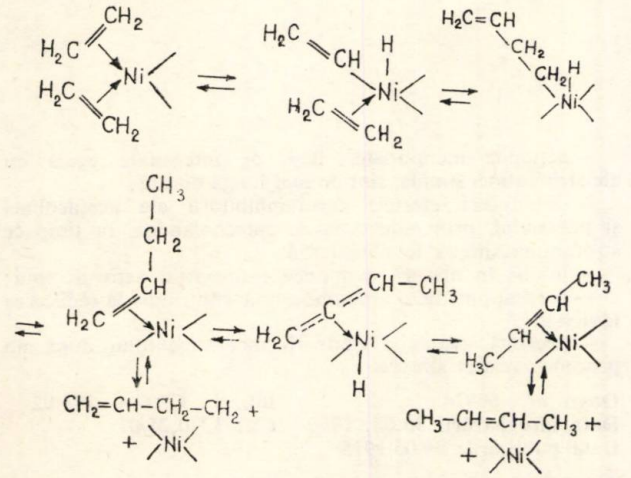
Reducerea compusului de nichel este realizată atît de alchilaluminiu, cît și de trifenilfosfină.

Reacția de dimerizare a etilenei se poate produce pe seama unei coordinări π a alchenei pe o poziție de coordinație liberă a atomului de nichel, etapă în urma căreia molecula de alchenă se activează.

În cazul rapoartelor molare Al/Ni mici rezultă preponderent 1-butenă în urma unei succesiuni de reacții de tipul:



La rapoarte molare Al/Ni mai mari decît 6, reacția decurge cu formare majoritară de 2-butenă, probabil sub acțiunea catalitică a unor formațiuni complexe cu nichel redus pînă la stare zerovalentă și cu mare capacitate de coordinare;



Formarea 2-butenei pare să fie condiționată de un grad avansat de reducere a atomului de nichel; acesta favorizează adsorbția π-alilică a moleculei dimere și migrarea dublei legături, rezultînd izomerul cu maximă stabilitate, 2-*trans*-butena.

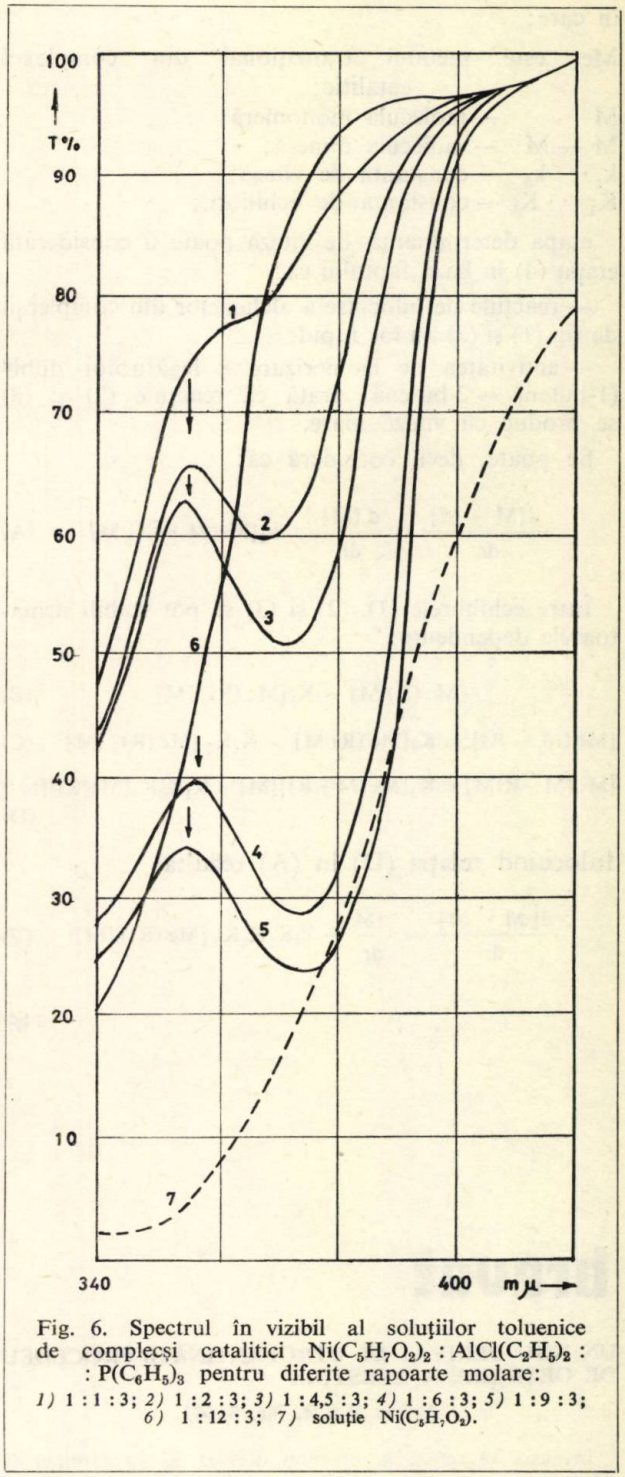


Fig. 6. Spectrul în vizibil al soluțiilor toluenice de complecși catalitici $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$ pentru diferite rapoarte molare:
1) 1 : 1 : 3; *2)* 1 : 2 : 3; *3)* 1 : 4,5 : 3; *4)* 1 : 6 : 3; *5)* 1 : 9 : 3; *6)* 1 : 12 : 3; *7)* soluție $Ni(C_5H_7O_2)$.

Considerînd, deci, o succesiune de reacții de forma:

$$\underset{\text{alchil metal}}{Me(R)} \overset{k_1}{\underset{k-1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{complex } \pi}{Me(R)M} \overset{k_2}{\underset{k-2}{\rightleftharpoons}} Me(M-R) \overset{k_3}{\underset{k-3}{\rightleftharpoons}} Me(M-R)M \overset{k_4}{\rightleftharpoons} \underset{\text{complex } \pi}{Me(M-M-R)} \overset{k_5}{\underset{k-5}{\rightleftharpoons}} Me(R) + M-M$$

① ② ③ ④ ⑤

în care:

Me este metalul tranziţional din complexul catalitic;
M — molecula monomeră;
M — M — molecula dimeră;
$k_1 \cdots k_5$ — constanta de viteză;
$K_1 \cdots K_5$ — constanta de echilibru;

etapa determinantă de viteză poate fi considerată etapa (4) în baza faptului că:

— reacţiile de înlocuire a alchenelor din complecşii de tip (1) şi (3) au loc rapid;

— activitatea de izomerizare a legăturilor duble (1-butenă — 2-butenă) arată că reacţiile (2) şi (3) se produc cu viteză mare.

Se poate, deci, considera că:

$$\frac{d[M-M]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_4[Me(M-R)M] \qquad (A)$$

Între echilibrele (1), (2) şi (3) se pot stabili următoarele dependenţe:

$$[Me(R)M] = K_1[Me(R)][M] \qquad (B)$$

$$[Me(M-R)] = K_2[Me(R)M] = K_1K_2[Me(R)][M] \qquad (C)$$

$$[Me(M-R)M] = K_3[Me(M-R)][M] = K_1K_2K_3[Me(R)][M]^2 \qquad (D)$$

Inlocuind relaţia (D) în (A) rezultă:

$$\frac{d[M-M]}{dt} = \frac{dM}{dt} = k_4K_1K_2K_3[Me(R)][M]^2 \qquad (E)$$

Rezultatele redate în figura 5, în care s-a reprezentat variaţia activităţii în funcţie de concentraţia etilenei, sînt în concordanţă cu relaţia (E).

În concluzie, sistemul catalitic ternar studiat prezintă o activitate şi o selectivitate ridicată şi poate fi utilizat cu bune rezultate pentru obţinerea butenei prin dimerizarea selectivă a etilenei, lucrînd în condiţii de reacţie specifice catalizei omogene cu complecşi de coordinaţie.

Bibliografie

1. Schramm, R. M. Brevet S.U.A. 2986588, 3.05.1961; Shaw, A. W., Bittner, C. W., Bush, W. V., Holzman, G., J. Am. Chem, Soc. 30, 1965, p. 3 286.
2. * * * Brevet belgian 616564, 15.05.1962 * * * Brevet englez 912322—912825, 12.12.1962, * * * Brevet englez 1012077, 8.12.1965; * * * Brevet francez 1315324, 19.04.1963.
3. Schultz, R. G., Schuck, J. M., Wildi, B. S., J. Catalysis, L, 6, 1966, p. 385.
4. Schultz, R. G., Engelbrech, R. M., Moore, R. N., Wolford, L. T. J. Catalysis, 6, 1966, p. 419.
5. Cheney, H. A., Mc. Allister, S. H. Fonntain, E. B., Anderson, J., Peterson, W. H., Ind. Eng. Chem. 42, 1950, p. 2580.
6. Psejetkii, S. I. A., Gladisev, A. T., J. Fiziceskoi himii, 15, 1961, p. 333.
7. Pisman, T. I., Dalin, M. A. Azerbaigean Him., J. 33, 1969, p. 69.
8. Ziegler, K., Gellert, H. Brevet S.U.A. 2695327, 23.11.1954.
9. Baas, C. J., Vlugter, J. C. Brennstoff-Chemie, 45, 1964. p. 161, 258; Kemmit, R. D. W., Burgess, J. Univ. Leicester, Leicester Eng. Inorg. React. mech. 2, 1972, p. 277—323.
10. * * * Brevet S.U.A., 2943125, 28.06.1960.
11. Tiuriaev, I. A., Feldblium, V. S., Cononova, L. D., Bul. Invenţiilor U.R.S.S., nr. 15, 1968, p. 29.
12. Chouvin, J., Phung, N. N., Guchard, M., Lefebvre, G. Bull. Soc. Chim. France, 1966, p. 3223.
13. Ewers, J., Angew. Chem. 78, 1966, p. 593, Uhlig, E., K. Schmiedeknecht, Plaste Kautschuk, 4, 1974, p. 245.
14 Angelescu, Em., Pîrvulescu, I. Rev. Chimie, 9, 1969, p. 521.
15. Feldblium, V. S., Obescialov, I. V. Doklad. Akad. Nauk S.S.S.R., 172, nr. 2, 1967, p. 368; Uspehii Himii, 7, nr. 10, 1968, p. 1835.
16. * * * Brevet S.U.A. 3697617, 10 oct 1972.
17. Burl Bryant, Conard, Fernelius, E. Inorganic Syntheses, 5, 1957, p. 188.
18 Dodonow, J., Medox, H. Ber. 39, 1906, p. 160.

* * *

brevet

UN NOU DERIVAT DE STROFANTINĂ ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. Nr. 58247

Invenţia se referă la un nou derivat al strofantinei G (Oubaina) cu înaltă activitate cardiotonică, administrabil parenteral şi per os, precum şi la un procedeu de obţinere a acestuia.

Invenţia de faţă realizează un nou derivat al strofantinei G, reprezentînd un ester de strofantină G cu acidul epsilon aminohexanoic. Procedeul de preparare constă în tratarea strofantinei G cu clorura acidului epsilon-aminoacetic, în mediu de cloroform, în prezenţa trietilaminei, la temperatura de 40°C, pe baia de apă, timp de două ore.

Medicamentul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— exercită efecte inotrope pozitive, rărirea ritmului, alungirea distolei şi normalizarea segmentului ST pe EKG a cordului hipoton de broască;

— acţiunile menţionate, deşi de intensitate egală cu ale strofantinei simple, sînt de mai lungă durată;

— diminuiază efectele cardioinhibitorii ale acetilcolinei şi potasiului, prin eliberarea de catecholamine, în timp ce strofantina simplă le potenţează;

— inhibă în măsură mai mică transportul activ de ioni;

— prezenţa acidului aminohexanoic contribuie la reducerea toxicităţii;

— prezintă avantajul obţinerii medicamentului după un procedeu relativ simplu.

Dosar nr.: 60924 Int. cl.: C 07 C 173/02
Data înregistrării 30.08. 1969 Cl.: 12 0,25/01
Data publicării: 20.05.1975

Autori:
Prof. dr. doc. Ion Hăulică
Prof. dr. Iosif Selmiciu
Prof. dr. Emanoil Grigorescu
Ing. Mircea Dumitrache

Titular:
Institutul de stat pentru controlul medicamentului şi cercetări farmaceutice-Bucureşti.

MARCEL LUCA
FAIK F. MUGANLINSKI *
VADIM V. KASIANOV *
MUSTAFA M. GUSEINOV *
VOLODIA B. LAPIN *

Alchilarea α-naftolului cu 1-octenă în prezența acidului sulfuric

D.C.547.665.1 : 621.892.099

The present paper is dedicated to the study of the preparation of the mono — and the dioctyl-α-naphtol, utilizable as antioxidant additive for transformer oils. The experiments of alkylation of the α-naphtol with 1-octene in the presence of sulfuric acid, were planned and the results described by homogenous second degree equations in term of four variables. The process was modelled in view of optimizing the yield of the mono-octyl-α-naphtol and dioctyl-α-naphtol.

Based on the mathematic model, response curves of equal yield were constructed, representing adequately the reciprocal influences of all considered parameters and the alkylation process.

As the result of the experiments, optimum conditions were determined for the process, which enable the preparation of the mono-octyl-α-naphtol with the yield of 68—70% wt. and of the dioctyl-α-naphtol with the yield of 20—22% wt.

Pentru îmbunătățirea calității uleiurilor de transformator utilizate în industria electrotehnică, un rol important îl au aditivii. Aceştia, în general, sînt produşi de sinteză, avînd la bază fenolul [1]. În literatura de specialitate există puține informații despre posibilitatea folosirii în calitate de aditiv antioxidant a alchilnaftolilor, această problemă nefiind studiată în detaliu [2]. În legătură cu aceasta, s-au efectuat cercetări vaste în domeniul sintezei diferiților alchilnaftoli, studiindu-se calitatea lor antioxidantă [3]. α şi β-naftolii au fost supuşi alchilării, iar în calitate de agent de alchilare au fost utilizate α-olefine conținînd 6—8 atomi de carbon. Testările produşilor obținuți au arătat că cele mai bune proprietăți antioxidante le posedă octil α-naftolul adăugat în proporție de 0,5% gr.

În această lucrare se prezintă condițiile optime de desfăşurare a procesului de alchilare a α-naftolului cu 1-octenă în prezența acidului sulfuric cu ajutorul metodei planificării experiențelor.

Partea experimentală şi interpretarea rezultatelor

Alchilarea α-naftolului cu 1-octenă s-a realizat în condiții de laborator, într-un balon cu patru gîturi, în care au fost introduse α-naftolul şi acidul sulfuric. Olefina a fost adăugată cu ajutorul unei instalații speciale de dozare. După introducerea întregii cantități de olefină, amestecul de reacție a fost agitat în continuare. În decursul reacției temperatura a fost menținută constantă cu ajutorul unui termostat. După terminarea reacției, produsul a fost spălat cu apă distilată pînă la reacție neutră, anhidrizat şi distilat sub vid.

Fracțiunea de monooctil-α-naftol a fost culeasă în intervalul de temperatură de la 176 la 181°C/2, iar cea de dioctil-α-naftol în intervalul de la 210 la 215°C/2.

Structura produselor obținute a fost analizată cu ajutorul metodelor fizico-chimice şi spectrale.

Pentru studiul procesului alchilării α-naftolului cu 1-octenă, s-a utilizat metoda planificării experiențelor [4, 5]. Procesul prezentat s-a modelat matematic, în vederea optimizării următorilor parametri:

Tabelul 1

VARIABILELE INDEPENDENTE ALE PROCESULUI ŞI RELAȚIILE DE TRECERE DE LA VARIABILE INDEPENDENTE LA VARIABILE CODIFICATE

Variabile independente ale procesului	Variabilele codificate	Nivelul de bază	Pasul de variație	Relația de transformare
Raport molar α-naftol : 1-octenă, R	X_1	2,5	0,5	$X_1 = \frac{R - 2,5}{0,5}$
Temperatura procesului, T, °C	X_2	125	10,0	$X_2 = \frac{T - 125}{10}$
Raport molar acid sulfuric : 1-octenă, K	X_3	0,1	0,03	$X_3 = \frac{K - 0,1}{0,03}$
Durata procesului, τ, h	X_4	2,5	1,0	$X_4 = \frac{\tau - 2,5}{1,0}$

* Institutul azerbaigean de petrol şi chimie-Baku, U.R.S.S.

Y_1 — randamentul de monooctil-α-naftol (% gr. față de 1-octenă);

Y_2 — randamentul de dioctil-α-naftol (% gr. față de 1-octenă)

Variabile independente ale procesului au fost considerate următoarele:

R — raportul molar α-naftol : 1-octenă;

T — temperatura procesului, °C;

K — raportul molar acid sulfuric : 1-octenă;

τ — durata procesului, h

Domeniul în care au avut loc experimentările are la bază ecuațiile și intervalele variabilelor independente din tabelul 1; de asemenea, în acest tabel sînt expuse formulele de trecere de la variabilele independente la variabilele adimensionale codificate.

Experiența a fost realizată conform planului informațional omogen de gradul al doilea pentru patru variabile [2]. Lista experiențelor efectuate este dată în tabelul 2.

Tabelul 2

PLANUL INFORMAȚIONAL OMOGEN ȘI REZULTATELE EXPERIMENTALE

Nr. experiențelor	R	T, °C	K	τ, h	Y_1, %	Y_2, %	Reziduu, % gr.
1	2,0	115	0,07	1,5	54,3	10,1	1,8
2	3,0	115	0,07	1,5	59,7	7,8	0,9
3	2,0	135	0,07	1,5	60,6	14,6	2,1
4	3,0	135	0,07	1,5	67,2	10,6	1,6
5	2,0	115	0,13	1,5	66,8	24,6	2,1
6	3,0	115	0,13	1,5	70,3	16,1	3,3
7	2,0	135	0,13	1,5	68,2	26,1	2,6
8	3,0	135	0,13	1,5	73,8	16,9	4,6
9	2,0	115	0,07	3,5	58,4	14,7	4,7
10	3,0	115	0,07	3,5	62,4	13,2	1,6
11	2,0	135	0,07	3,5	64,1	24,1	2,8
12	3,0	135	0,07	3,5	70,2	21,3	2,4
13	2,0	115	0,13	3,5	61,4	26,3	3,1
14	3,0	115	0,13	3,5	67,5	21,5	2,8
15	2,0	135	0,13	3,5	63,6	31,8	4,2
16	3,0	135	0,13	3,5	69,7	29,9	3,1
17	1,5	125	0,10	2,5	58,0	29,7	5,2
18	3,5	125	0,10	2,5	71,2	21,9	0,9
19	2,5	105	0,10	2,5	60,2	12,4	1,9
20	2,5	145	0,10	2,5	72,7	25,1	2,1
21	2,5	125	0,04	2,5	57,8	14,3	2,8
22	2,5	125	0,16	2,5	71,2	26,5	6,1
23	2,5	125	0,10	0,5	62,5	10,2	1,4
24	2,5	125	0,10	4,5	71,8	24,8	3,2
25	2,5	125	0,10	2,5	66,1	21,8	0,9
26	2,5	125	0,10	2,5	67,8	22,4	1,6
27	2,5	125	0,10	2,5	65,4	22,8	1,4
28	2,5	125	0,10	2,5	64,8	23,1	1,0
29	2,5	125	0,10	2,5	63,4	21,9	0,9
30	2,5	125	0,10	2,5	66,6	24,1	1,4
31	2,5	125	0,10	2,5	64,4	24,7	1,4

Determinarea coeficienților modelului polinominal:

$$y = b_a + \sum_{i=1}^{4} b_i x_i + \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} x_i x_j$$

s-a efectuat prin metoda celor mai mici pătrate [1, 3]. Valorile calculate ale coeficienților modelului polinominal sînt date în tabelul 3, unde sînt prezentate și valorile critice ale coeficienților. Coeficienții în valoare absolută mai mici decît valorile critice sînt nesemnificative (0,05). Adică, comparativ cu erorile experimentale, acești coeficienți pot fi considerați nuli.

Aprecierea compatibilității modelului polinominal cu datele experimentale s-a realizat conform criteriului Fischer F [6].

Tabelul 3

COEFICIENȚII MODELULUI POLINOMINAL ȘI VALORILE CRITICE ALE ACESTORA

Coeficienți	Y_1, %	Y_2, %
b_0	65,88	23,09
b_1	2,93	−2,14
b_2	2,65	2,89
b_3	3,07	4,36
b_4	0,64	3,65
b_{11}	−0,98	0,31
b_{12}	0,34	−0,11
b_{13}	−0,04	−0,88
b_{14}	0,07	0,83
b_{22}	−0,52	−1,46
b_{23}	−1,13	−0,48
b_{24}	−0,04	1,31
b_{33}	−1,01	−1,05
b_{34}	−1,88	−0,29
b_{44}	−0,34	−1,77
$b_i^{0,05}$	0,73	0,54
$b_{ii}^{0,05}$	0,67	0,49
$b_{ij}^{0,05}$	0,90	0,67

Pe baza modelului matematic, au fost trasate curbele de randament constant, care dau o interpretare geometrică a procesului. Domeniul de cercetare este limitat de un cerc cu raza $r = 2,0$.

În acest articol se dau curbele de randament constant care reflectă influența reciprocă a raportului molar α-naftol : 1-octenă și temperatură (fig. 1) și influența reciprocă a temperaturii și a raportului molar asupra parametrilor procesului (fig. 2.)

Din figura 1 rezultă că odată cu creșterea valorii lui R de la 1,5 la 3,5, randamentul monooctil-α-naftolului crește de la 59—60% la 68—70%, iar randamentul dioctil-α-naftolului se micșorează de la 25 la 15%. Influența temperaturii T asupra indicatorilor procesului apare neregulată și anume: cu mărirea temperaturii de la 105 la 130°C randamentele monooctil-α-naftolului și dioctil-α-naftolului cresc de la 59—60% la 65—68%, respectiv de la 10—15% la 20—25%; variația temperaturii în intervalul 125—145°C se reflectă slab asupra mărimilor Y_1 și Y_2. Luînd în considerare cele arătate, este recomandabil ca procesul să se conducă în intervalul de temperatură 130—145°C și cu un raport molar α-naftol: : 1-octenă de 2,75—3,5.

Din figura 2 reiese că aceleași randamente ale mono- și dioctil-α-naftolului se pot realiza simultan prin mărirea lui K și micșorarea temperaturii T. Cu creșterea lui K randamentul parametrilor Y_1 și Y_2 crește și atinge valoarea optimă pentru valorile $K = 0,10—0,16$.

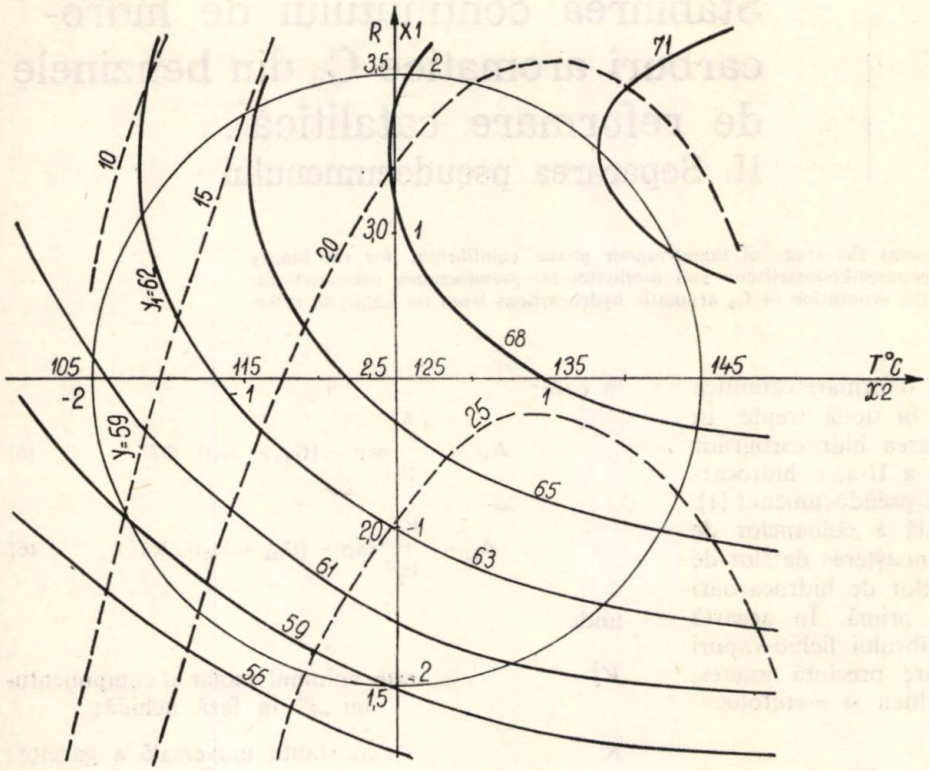


Fig. 1. Curbe de randament constant. Influenţa raportului molar α-naftol : 1-octenă şi a temperaturii procesului asupra lui Y_1 şi Y_2 ($K = 0,1$; $\tau = 2,5$ h).

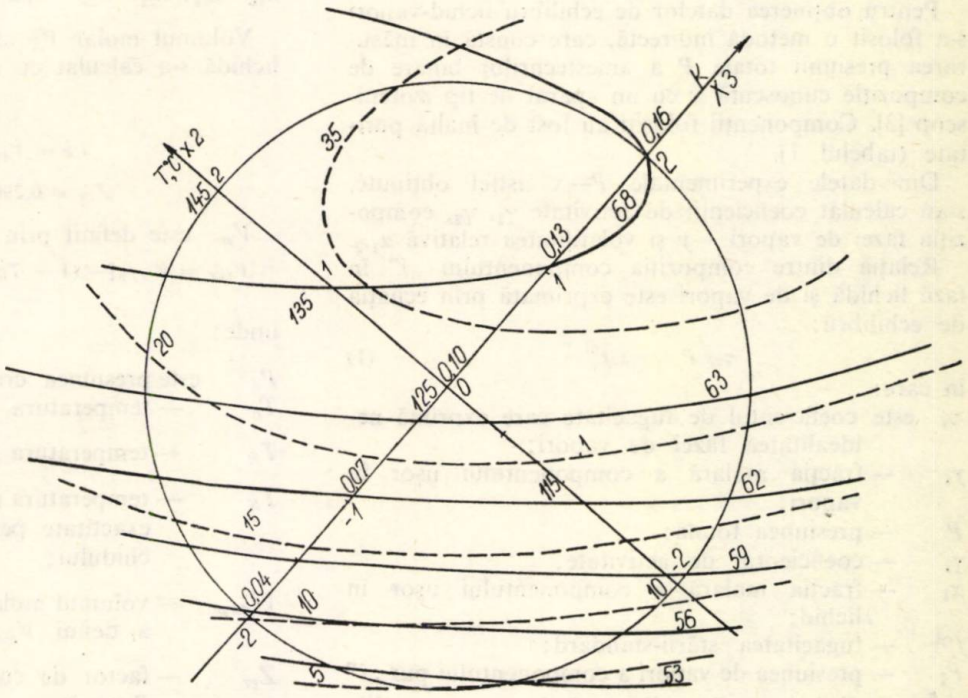


Fig. 2. Curbe de randament constant. Influenţa temperaturii procesului şi a raportului molar acid sulfuric : 1-octenă asupra lui Y_1 şi Y_2 ($R = 2,5$; $\tau = 2,5$ h).

Dacă se consideră valorile $Y_1 \geqslant 68$ şi $Y_2 \geqslant 25$, atunci condiţiile optime care trebuie considerate vor fi:

$K = 0,11—0,16$
$T = 120—135°C$

Analiza curbelor de randament constant permite evaluarea condiţiilor optime de conducere a procesului:

$R = 2,75—3,5$
$T = 120—130°C$
$K = 0,11—0,13$
$\tau = 3,5—4,5$ ore

În aceste condiţii se vor realiza randamente de 68—70% monooctil-α-naftol şi de 20—22% dioctil-α-naftol.

Concluzii

1. Cu ajutorul metodei planificării experienţelor a fost studiat procesul obţinerii mono- şi dioctil-α-naftolului prin alchilarea α-naftolului cu 1-octenă în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator.

2. Au fost găsite condiţiile optime de realizare a procesului care să permită atingerea randamentelor de 68—70% monooctil-α-naftol şi 20—22% dioctil-α-naftol.

Bibliografie

1. Kuliev, A. M. Himia i tehnologhia prisadoc k maslam i toplivam, izd. Himia, Moscva, 1972, p. 26.
2. Sodîhov, K. I. şi Sarifov, R. R., Azerb. him, nr. 33, 1966.
3. Guseinov, M. M., Muganlinski, F. F., Kasianov, V. V. şi Luca M., Ucion zop. Azimeftihim, nr. 1, 1976.
4. Nalimov, V. V. şi Cernova, N. A., Staticeskie metodî planirovania experimentalnih experimentov, Izd. Nauka, Moskva, 1975.
5. Rusinov, A. P., Staticeschie metodî optimizaţii himiceschih proţesov, Izd Himia, Moscva, 1972.
6. Mitropolski, A. K., Tehnica staticesckih vîcislenia, Izd. Fizmatgizd, Moskva, 1961.

ROBERT LIPKOVICS
GHEORGHE ANDREESCU
IRINA IORDACHE
MARIA MIHĂILESCU
IONEL ANTONESCU

Stabilirea conținutului de hidrocarburi aromatice C_9 din benzinele de reformare catalitică*.
II. Separarea pseudocumenului

D.C.541.123.2

The paper presents the study of liquid-vapour phase equilibrium for the binary systems pseudocumen-hemimelitene and o-ethyltoluene-pseudocumen necessary for substantiating the separation of C_9 aromatic hydrocarbons from the catalytic reformed gasoline.

Pseudocumenul din benzina de reformare catalitică se obține prin superfracționare în două trepte. În treapta I se urmărește îndepărtarea hidrocarburilor aromatice ușoare, iar în treapta a II-a, a hidrocarburilor aromatice mai grele decît pseudocumenul [1].

Pentru dimensionarea rațională a coloanelor de superfracționare este necesară cunoașterea datelor de echilibru lichid-vapori al sistemelor de hidrocarburi aromatice prezente în materia primă. În această lucrare se prezintă studiul echilibrului lichid-vapori pentru unele sisteme binare care prezintă interes, și anume, pseudocumen-hemimeliten și *o*-etiltoluen-pseudocumen.

Date experimentale și interpretarea lor

Pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori s-a folosit o metodă indirectă, care constă în măsurarea presiunii totale P a amestecurilor binare de compoziție cunoscută x cu un aparat de tip izoteniscop [3]. Componenții folosiți au fost de înaltă puritate (tabelul 1).

Din datele experimentale P—x astfel obținute, s-au calculat coeficienții de activitate γ_1, γ_2, compoziția fazei de vapori —y și volatilitatea relativă $\alpha_{1,2}$.

Relația dintre compoziția componentului „i" în fază lichidă și de vapori este exprimată prin ecuația de echilibru:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{oL} \tag{1}$$

în care:

φ_i este coeficientul de fugacitate care exprimă neidealitatea fazei de vapori;
y_i — fracția molară a componentului ușor în vapori;
P — presiunea totală;
γ_i — coeficientul de activitate;
x_i — fracția molară a componentului ușor în lichid;
f_i^{oL} — fugacitatea stării-standard;
P_i — presiunea de vapori a componentului pur „i"

În condiții de presiune joasă cînd se poate neglija neidealitatea fazei de vapori, iar $f_i^{oL} = P_i$ ecuația (1) devine [8]:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i \tag{2}$$

Coeficienții de activitate γ_i au fost calculați cu ecuația Wilson [9]:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \tag{3}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \tag{4}$$

în care:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp - [(\lambda_{12} - \lambda_{11})] / RT \tag{5}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp - [(\lambda_{21} - \lambda_{22})] / RT \tag{6}$$

unde:

V_i^L este volumul molar al componentului „i" în fază lichidă;
R — constanta universală a gazelor;
$\lambda_{12}-\lambda_{11}$; $\lambda_{21}-\lambda_{22}$ — parametrii Wilson [10,11].

Volumul molar V^L al componentului pur în fază lichidă s-a calculat cu ecuația Rackett [12]:

$$V^L = V_{scr} Z_{cr}^{(1-T_R)^{2/7}} \tag{7}$$

$$Z_{cr} = 0{,}29056 - 0{,}08775\ \omega \tag{8}$$

V_{scr} este definit prin relația (9):

$$V_{scr} = V'_{exp}[- (1 - T'_R)^{2/7} \ln (0{,}29056 - 0{,}08775)] \tag{9}$$

unde:

P_c este presiunea critică, ata:
T_c — temperatura critică, K;
T_R — temperatura redusă, T/T_c;
T'_R — temperatura redusă în regiunea de maximă exactitate pentru măsurarea densității lichidului;
V'_{exp} — volumul molar experimental folosit pentru a defini V_{scr} (măsurat la T'_R);
Z_{cr} — factor de compresibilitate pentru ecuația Rackett;
ω — factor acentric definit de Pitzer [2].

Pentru determinarea parametrilor Wilson $\lambda_{12}-\lambda_{11}$, respectiv $\lambda_{21}-\lambda_{22}$, caracteristici fiecărui sistem binar, s-au utilizat datele experimentale izoterme P—x. În acest scop s-a aplicat metoda gradientului, minimalizîndu-se funcția:

$$F\left[(\lambda_{12} - \lambda_{11};\ \lambda_{12} - \lambda_{22})\right] = \sum_{i=1}^{N} \left[(P_{calc})_i - (P_{exp})_i \right]^2 \tag{10}$$

* Nota I a apărut în Revista de chimie **27**, nr. 8, 1976.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA COMPONENȚILOR UTILIZAȚI ÎN STUDIUL DE ECHILIBRU LICHID—VAPORI

Component	Proveniență	Indice de refracție, n_D^{20}		Densitate d_4^{20}, g/cm³		Punct de fierbere, °C	
		literatură	experimentali	literatură	experimentali	literatură	experimentali
o-Etiltoluen	Merk	1,5038[4]	1,5030	0,8747[4]	0,873	165,1[6]	165,0
Pseudocumen	Aldrich	1,5025[7]	1,5038	0,8762[7]	0,876	169,2[5,6]	169,1
Hemimeliten	Koch-Light	1,5130[7]	1,5128	0,8944[7]	0,894	176,1[6,7]	176,0

Tabelul 2

VOLUMELE MOLARE ȘI CONSTANTELE ANTOINE PENTRU COMPONENȚII PURI UTILIZAȚI

Component	Constante Antoine			Volumul molar de referință la 20°C, ml/mol
	A	*B*	*C*	
o-Etiltoluen	6,70	1350,81	188,50	137,42
Pseudocumen	7,04	1571,00	208,00	137,05
Hemimeliten	5,98	972,77	137,60	135,79

Tabelul 3

PARAMETRII WILSON AI SISTEMELOR STUDIATE

Sistemul	Parametrii Wilson	
	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})/R$	$(\lambda_{12} - \lambda_{22})/R$
o-Etiltoluen—pseudocumen	−10,950	−10,930
Pseudocumen—hemimeliten	−25,472	−26,159

unde:

N este numărul de puncte experimentale $P—x$;

P_{exp} — presiunea totală a amestecului, determinată experimental, mm Hg;

P_{calc} — presiunea totală, mm Hg, calculată cu relația:

$$P_{calc} = \gamma_1 x_1 P_1 + \gamma_2 x_2 P_2 \qquad (11)$$

Schema logică a programului folosit pentru găsirea minimului funcției se prezintă în figura 1.

Volumele molare de referință, constantele Antoine și parametrii Wilson sînt prezentați în tabelele 2 și 3.

Datele de echilibru lichid-vapori, corelate, pentru sistemele studiate, sînt prezentate în figurile 2—8.

Datele de echilibru $y—x$ pentru sistemul *o*-etiltoluen (1) — pseudocumen (2), la diferite temperaturi nu au fost reprezentate grafic, deoarece curbele care rezultă sînt foarte apropiate și nu pot fi folosite ca atare.

Din determinările experimentale, se constată că sistemele studiate, pseudocumen-hemimeliten, *o*-etiltoluen-pseudocumen prezintă o mică abatere de la idealitate, fapt care permite, în dimensionările tehnologice, folosirea calculului pentru un amestec multicomponent ideal.

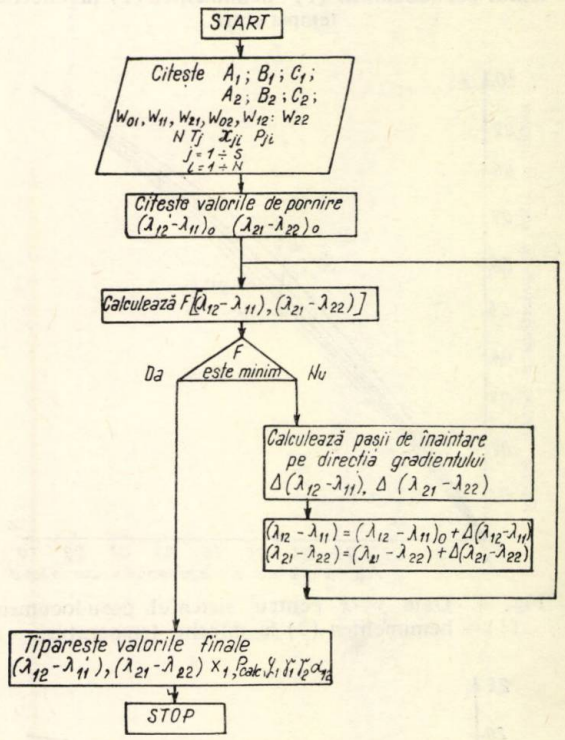


Fig. 1. Schema logică a programului utilizat pentru datele binare izoterme.

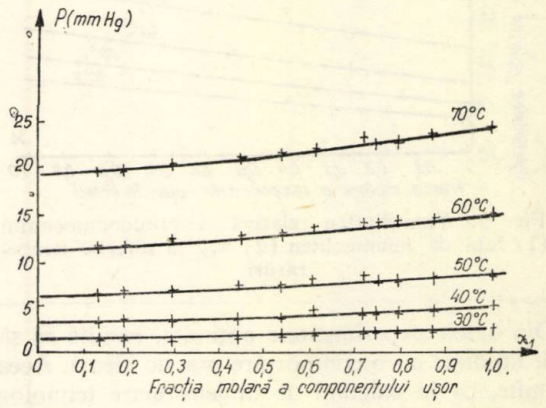


Fig. 2. Date $P—x$ pentru sistemul pseudocumen (1)— — hemimeliten (2) la diferite temperaturi.

Concluzii

S-a studiat echilibrul lichid-vapori pentru sistemele: pseudocumen-hemimeliten și *o*-etiltoluen-pseudocumen, folosind metoda indirectă a presiunii totale a amestecului binar de compoziție cunoscută.

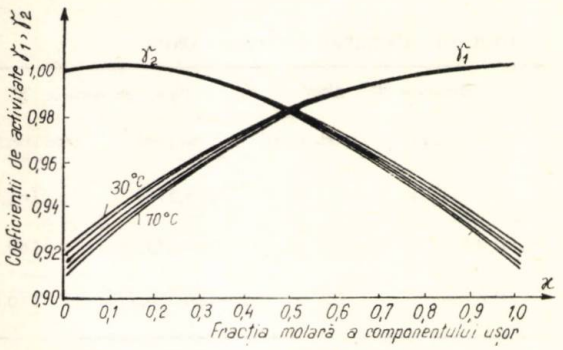


Fig. 3. Coeficienții de activitate γ_1, γ_2 pentru sistemul pseudocumen (1)—hemimeliten (2) la diferite temperaturi.

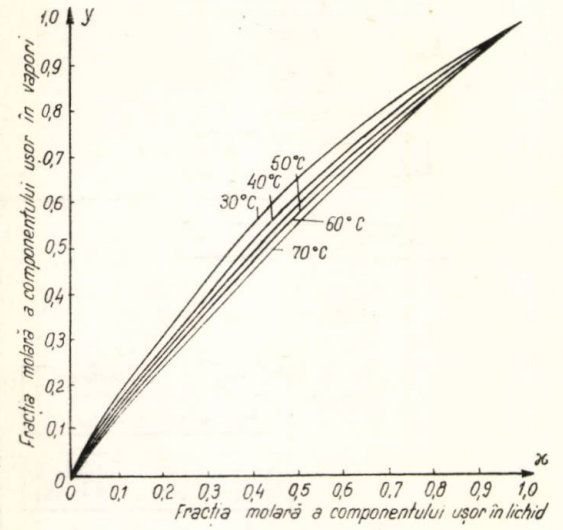


Fig. 4. Date y—x pentru sistemul pseudocumen (1) — hemimeliten (2) la diferite temperaturi.

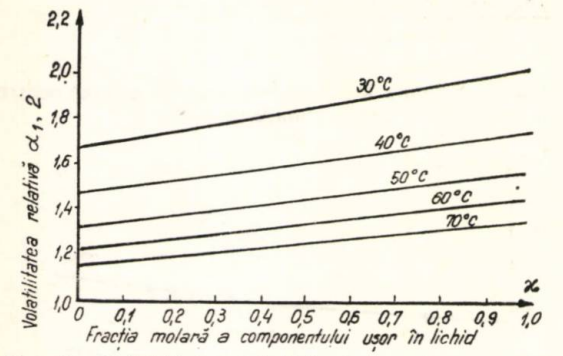


Fig. 5. Volatilitatea relativă a pseudocumenului (1) față de hemimeliten (2) α_{12} la diferite temperaturi.

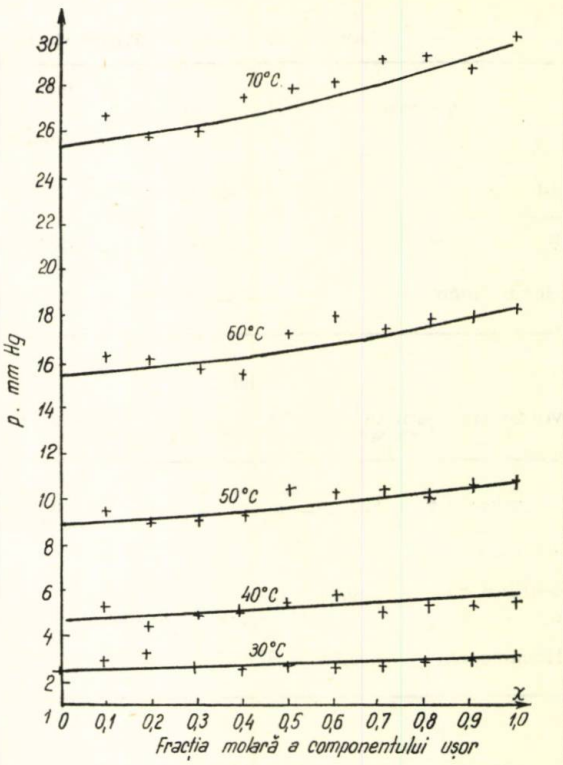


Fig. 6. Date P—x pentru sistemul o—etiltoluen (1)—pseudocumen (2) la diferite temperaturi.

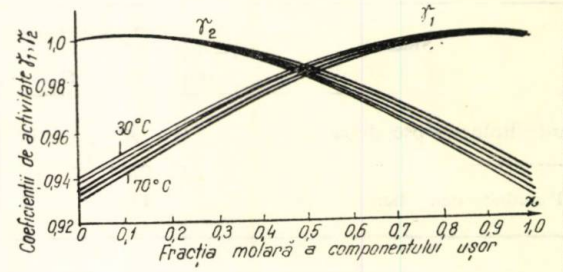


Fig. 7. Coeficienții de activitate γ_1, γ_2 pentru sistemul o—etiltoluen (1)—pseudocumen (2) la diferite temperaturi.

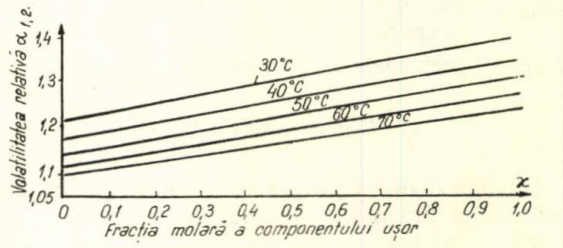


Fig. 8. Volatilitatea relativă a o—etiltoluenului (1) față de pseudocumen (2) la diferite temperaturi.

Din datele experimentale obținute, rezultă că sistemele studiate au o comportare practic ideală. Aceasta permite, ca în calculul de dimensionare tehnologică a coloanelor pentru separarea componenților respectivi, să se poată trata amestecul ca un multicomponent ideal.

Bibliografie

1. Mihăilescu, M., Lipkovics, R., Preda, L., Antonescu, I. și Georgescu, M. Rev. Chimie, 27, nr. 8, 1976 p. 661
2. Pitzer, K. S. J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 3427 a.
3. Andreescu, Gh., Antonescu, I., Lipkovics, R. și Mihăilescu, M., Petrol și Gaze, 25, nr. 6, 1974, p. 323.
4. * * * Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, București, 1973.
5. * * * Perry's chemical engineer's handbook, fourth edition.
6. * * * Handbook of Chemistry and Physics, Forty Fourth Edition 44-th, 1962—1963.
7. Timmermans, J., Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Co., New York, 1950.
8. Kirby, C. E. și Mathew van Winkle, J. Chem. Eng. Data, 15, nr. 1, 1970, p. 177.
9. Wilson, G. M. J. Am. Chem. Soc., 86, nr. 1, 1964, p. 127.
10. Orye, R. V. și Prausnitz, J. M. Ind. Eng. Chem., 57, nr. 5, 1965, p. 18.
11. Prausnitz, J. M., Eckert, C. D., Orye, R. L. și O'Connell, J. P., Computer Calculations for Multicomponent Vapor — liquid Equilibria, Prentice Hall, 1967.
12. Yamada, T., și Gunn, R. D. J. Chem. Eng., 18, nr. 2, 1973, p. 115.

▲ ▲ ▲

AURELIA MEGHEA
ANA ZAHARIA

Fosfatul de uree. Structură. Proprietăți

D.C.547.495.2

Some data are presented concerning the possible uses and the physical and chemical properties of urea phosphate. By means of the reflexion electronic spectrum and IR there has been studied the structure of urea phosphate with distinct properties in solid phase as compared with the free components.

Fosfatul de uree, această combinație complexă a ureei cu acidul fosforic, este folosit atît ca substanță nutritivă pentru plante [1—5], cît și ca adaos în hrana animalelor [6—11], unde s-au obținut rezultate bune, întrucît s-a stabilit că are și o acțiune conservantă pentru furaje [9].

În calitate de substanță nutritivă pentru plante, este un îngrășămînt complex, concentrat, dar caracterul acid îi limitează utilizarea la soluri bazice și neutre [2]. Un neajuns al acestui îngrășămînt îl constituie și deosebita sa solubilitate în apă (50% la 20°C), ceea ce determină pierderi importante sub acțiunea precipitațiilor atmosferice.

Studiile pentru înlăturarea acestui neajuns au dus la obținerea unor compuși de condensare a fosfatului de uree cu aldehide, care au calitățile unui îngrășămînt greu levigabil [3], sau la micșorarea solubilității prin acoperire cu sulf [18, 19].

În această lucrare se vor aborda probleme legate de structura, respectiv proprietățile acestui compus.

1. Proprietăți fizico-chimice

În ceea ce privește compoziția fosfatului de uree, unii cercetători [1, 12] considerau ca posibile diverse forme $n CO(NH_2)_2 \cdot m H_3PO_4$. Această problemă a fost elucidată [12,20] studiindu-se diagrama de solubilitate în sistemul $CO(NH_2)_2$—H_2O—H_3PO_4(fig. 1). Domeniul de cristalizare a fosfatului de uree este limitat doar la zona *A*, deci în domeniul concentrațiilor mari de acid fosforic și uree; în domeniul *B* cristalizează ureea, iar în domeniul *C* amestecul acestora. Astfel, erorile de interpretare a compoziției se pot explica prin faptul că, probabil, s-a lucrat în domeniul în care se formează cristale mixte uree-fosfat de uree.

Reacția de formare a fosfatului de uree este exotermă; căldura de formare, calculată din căldura de dizolvare după legea lui Hess, are valoarea —7,65 kcal/mol [1].

Fosfatul de uree există ca un compus distinct numai în stare solidă. În soluție, fosfatul de uree se comportă ca un amestec echimolecular de uree și acid fosforic, păstrînd proprietățile specifice fiecărui component. Astfel, în apă el disociază aproape complet [13], avînd proprietățile acidului fosforic:

$$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2(1-m)H_3PO_4 + mH_3PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow H^+ + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + PO_3^{3-}$$

Această comportare este confirmată și de variația continuă, în funcție de compoziția amestecului, a unor proprietăți ca: densitatea, viscozitatea, *p*H, conductibilitatea electrică. Numai inflexiunea curbei de coborîre a temperaturii de înghețare a soluției dă indicații asupra formării unei combinații cu compoziția $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$ [13].

Fosfatul de uree cristalizează în sistemul ortorombic, dimensiunile celulei elementare fiind $a = 9{,}1$ Å, $b = 17{,}9$ Å, $c = 7{,}5$ Å, $z = 8$ [14]. El este stabil în aer, chiar la încălzire peste temperatura de topire [15]. Rezultatele analizei termice diferențiale [21, 22, 23] arată că după topire, care are loc la ~117°C, urmează descompunerea la 120°C, cu formare de metafosfat de amoniu, care, la rîndul lui, se descompune la peste 360°C:

$$n CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 \rightarrow (NH_4PO_3)n + nCO_2 + nNH_3$$
$$(NH_4PO_3)n \rightarrow nNH_3 + nHPO_3$$

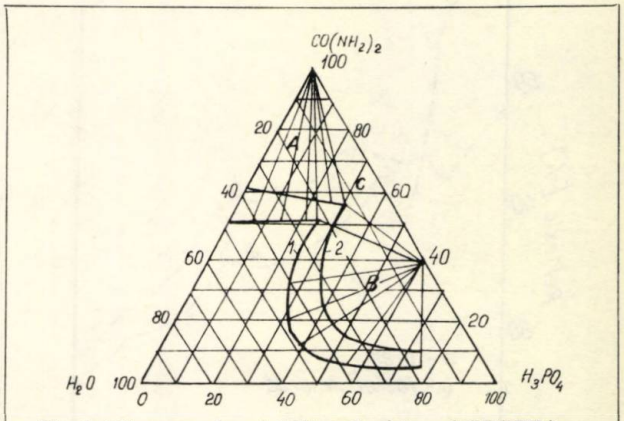


Fig. 1. Diagrama de solubilitate în sistemul $CO(NH_2)_2$—H_3PO_4—H_2O:
1 — izoterma de 20°C; *2* — izoterma de 40°C; *A* — domeniul de cristalizare a ureei; *B* — domeniul de cristalizare a fosfatului de uree; *C* — domeniul de cristalizare a amestecului uree—fosfat de uree.

2. Structura fosfatului de uree

După cum rezultă din datele din literatură prezentate anterior, proprietăţile fizico-chimice ale fosfatului de uree sînt relativ bine cunoscute. Lipsesc încă date referitoare la structura sa, ca, de exemplu, spectrul electronic. Spectrul în IR slab rezolvat, prezentat de Dušek şi Kûtek [15], nu este interpretat în sensul elucidării unor aspecte privind structura.

Rezultate interesante s-au obţinut prin studiul cu raze X al reţelei cristaline [16], precum şi prin difracţie de neutroni pe monocristal de fosfat de uree [17]. Ambele tehnici au dus la concluzia că între unul dintre atomii de hidrogen ai acidului fosforic şi atomul de oxigen carbonilic al ureei există o legătură de hidrogen mai scurtă.

În această lucrare prin analiza spectrelor electronice şi de vibraţie-rotaţie ale fosfatului de uree comparativ cu fosfatul de amoniu şi ureea, s-au adus date suplimentare pentru interpretarea tipurilor de interacţiuni care există între acidul fosforic şi uree.

2.1. *Spectre în UV*

Spectrele electronice de reflexie ale ureei şi fosfatului de uree s-au obţinut cu un spectrofotometru Carl-Zeiss Yena, tip VSU-1.

Absenţa în literatură a spectrelor electronice de absorbţie este explicabilă, datorită faptului că acidul fosforic este transparent în domeniul vizibil şi ultraviolet apropiat, iar ureea în soluţie apoasă, de asemenea, nu prezintă o absorbţie apreciabilă la peste 240 nm. Lipsa benzii caracteristice grupărilor NH_2 ale ureei a fost explicată prin protonarea puternică ce are loc în apă. Aceasta determină blocarea electronilor neparticipanţi ai azotului aminic, mascînd tranziţia electronică corespunzătoare.

În consecinţă s-au efectuat spectrele electronice de reflexie ale ureei şi fosfatului de uree în stare solidă (fig. 2).

În cazul ureei, în regiunea 220—250 nm se pune în evidenţă o absorbţie puternică, care poate fi atribuită unei tranziţii de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, caracteristică grupării carbonil. La 275 nm apare încă o bandă, de intensitate mult mai mică, atribuită tranziţiei $n \rightarrow \pi^*$, caracteristică grupei amino.

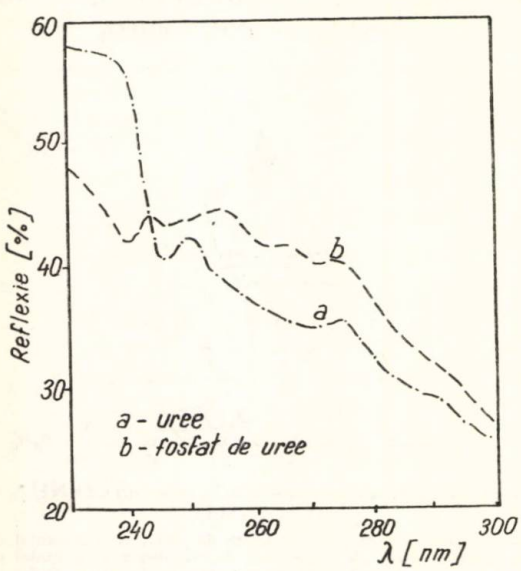


Fig. 2. Spectre electronice de reflexie.

Spectrul fosfatului de uree are o formă asemănătoare, prezentînd în regiunea 240—280 nm o bandă relativ mai intensă, structurată în mai multe maxime distincte (243, 256, 266 şi 275 nm).

Creşterea intensităţii se poate atribui mobilităţii mai mari a electronilor în molecula compusului, iar structurarea benzii este o consecinţă a interacţiunilor multiple din reţeaua cristalină a legăturilor grupelor carbonil şi amino cu anionul fosfat.

Această interpretare calitativă a spectrului electronic se corelează cu datele obţinute din spectrul în IR, care este mult mai bogat în informaţii.

2.2. *Spectre în IR*

Spectrele în IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru tip Perkin-Elmer, în pastile de KBr. În tabelul 1 sînt prezentate atribuirile benzilor carac-

Tabelul 1

SPECTRE ÎN IR

Uree	Fosfat de amoniu	Fosfat de uree	Atribuţii
		369 m	
480 umăr		481 i	Δ schelet
557 i 572 m	532 m 555 m	510 m	Δ schelet
784 m		750 776	γ Γ
	894 m 951 i		
1 000 s		991 f i	ν^s_{C-N}
	1 074 i larg	1 075 i larg	$\nu_{P=O}$
1 152 i	 1 200 m larg 1 400 i 1 450 i	1 165 umăr 1 235 m larg	δ_{NH_2} $\nu_{NH_4^+}$
1 453 1 455 f i		—	ν_{C-N}
1 620 1 602 f i		—	$2\delta_{NH_2}$
1 672 f i		1 651 f i 1 661	$\nu_{C=O}$
	2 800 umăr larg	2 800 umăr larg	ν_{P-OH}
3 250 umăr		3 230	ν_{O-H}
3 320 f i		3 320 umăr	$2\nu^s_{NH_2}$
3 412 3 423 f i		3 421 f i	$2\nu^a_{NH_2}$

teristice fosfatului de uree, comparativ cu ale ureei şi fosfatului de amoniu. Spre deosebire de datele sumare prezentate în literatură, se remarcă importante modificări în fosfatul de uree, faţă de componenţii liberi.

În regiunea 3 300—3 500 cm^{-1}, în care apar vibraţiile de valenţă ale legăturilor N—H, apar două benzi intense la uree, în timp ce în fosfatul de uree se observă o singură bandă, îngustă, foarte bine precizată, însoţită de un umăr larg de intensitate mică.

De asemenea, practic, dispar benzile de la 1 620 şi 1 152 cm^{-1} caracteristice vibraţiilor de deformare ale grupei amino ($—NH_2$) primare (fig. 3).

Aceste modificări au fost atribuite unor interacţiuni puternice, de tip semicovalent, între cîte un proton din cele două grupe amino ale ureei cu cîte un atom de oxigen din anionul fosfat. În felul acesta, cele două grupe amino primare din uree apar în fosfatul de uree ca nişte grupe amino secundare, pentru care este caracteristică o singură bandă în regiunea 3 500 cm^{-1} şi la care, evident, vibraţiile de deformare ale grupării — ca un întreg — devin foarte slabe, în urma rigidizării la interacţiunea cu anionul fosfat. Umărul larg care însoţeşte banda de la 3 421 cm^{-1} din fosfatul de uree se poate atribui vibraţiei legăturii O—H din anionul fosfat.

Acelaşi tip de interacţiuni constituie, probabil, şi cauza inversării, în fosfatul de uree faţă de uree, a intensităţilor celor două benzi ale vibraţiilor de valenţă ν^{a}_{C-N} şi ν^{s}_{C-N} (1 453 şi 1 000 cm^{-1}), intensificîndu-se mult în fosfatul de uree, vibraţia simetrică, în timp ce vibraţia antisimetrică practic dispare.

Concomitent are loc şi o uşoară slăbire a energiei de legătură din grupa carbonil, ceea ce determină o deplasare spre frecvenţe mai mici (de la 1 672 la 1 661 cm^{-1}) a benzii foarte intense caracteristice vibraţiei de valenţă ν_{C-O}.

În consecinţă, atît spectrul electronic de reflexie în UV, cît şi modificările observate în spectrul în IR indică, pentru fosfatul de uree, existenţa în reţeaua cristalină a unor interacţiuni specifice, care depăşesc ca intensitate energia legăturii de hidrogen.

Se consideră că rezultatele spectrelor optice obţinute de autori privind existenţa unor legături de hidrogen mai scurte între grupele amino ale ureei şi atomii de oxigen din anionul fosfat nu sînt în contradicţie, ci se completează cu datele obţinute prin raze X şi difracţie de neutroni, demonstrînd astfel că fosfatul de uree în stare solidă este un compus de sine stătător.

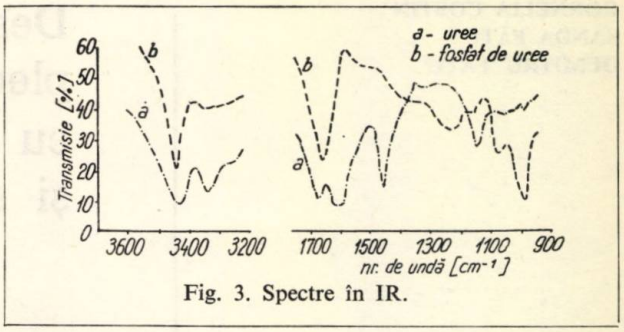


Fig. 3. Spectre în IR.

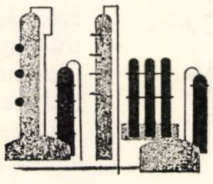
3. Concluzii

Sînt prezentate succint date privind proprietăţile şi posibilităţile de utilizare a fosfatului de uree.

Prin analiza spectrelor în UV şi în IR s-a confirmat că fosfatul de uree este un compus bine definit în fază solidă, între uree şi anionul fosfat existînd interacţiuni mai puternice decît în legăturile de hidrogen uzuale.

Bibliografie

1. Devis., C., H. Burns W., L. Brevet S.U.A., nr. 3333939, 1967
2. Kaplunova, L. S., Ampilov, N. E., Agrohimia, 9, p. 34,
3. Volfkovici, S. I., Blium, B. G. Him. v selskom hoziaistve 8, nr. 4, 1970, p. 269.
4. Gasser, K. R., Penny, A., J. Agr. Sci., 69, nr. 1, 1967, p. 139.
5. Volfkovici, S. I., Cehovschi, A. I., Him. v. selskom hozisistve, 8, nr. 3, 1970, p. 217.
6. Harry, W. T., Newton, N. J., Brevet S.U.A., nr. 3180735, 1961.
7. Gebrüder, G. Brevet R. F. G., nr. 1150270, 1960.
8. Gebrüder, G. Brevet R. F. G., nr. 1136195, 1962.
9. Volfkovici, S. I., Cehovschi, A. I. Him. v jivotnovodstve, 8, nr. 4, 1970, p. 269.
10. Garre, B., Brevet S.U.A., nr. 3117867, 1964.
11. Semeniutin, V. P., Rusnak, I. A., Tr. Mold. Nauch. Issled. Inst. Zhivotnovod Vet., 3, 1967, p. 144.
12. Kaganskii, I. M., Muhlea, G. S., Zhur. priklad. Khim., 36, nr. 5, 1964, p. 1111.
13. Molodkin, A. K., Emert, T. V., Zhur. neorg. Khim. 12, 1969, p. 947.
14. Wolfram, W., Arutunian E. G., Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 2, nr. 15, 1967, p. 83.
15. Dusek, B., Kutek, F., Chem. prumsyl., 20, nr. 45, 3, 1970, p. 106.
16. Mootz, D., Albrand., K. R. Acta Crystallogr. sect. B, 28, nr. 8, 1972, p. 2459.
17. Kostansek, E. C., Busing, W. R., Ibid. p. 2454.
18. Tananaeva, O. I., Cehovschi, A. I., Volfkovici, S. I. Zhur. Vsesoyuz. Khim. obsch., 18, nr. 6, 1973, p. 709.
19. Cehovschi, A. I., Mihaleva, T. K., Volfkovici, S. I., Khim. Prom., 3, 1974, p. 196.
20. Nurahmetov, N. N., Beremjanov, B. A., Hanapin, K. G., Zhur. priklad. Khim., 46, nr. 11, 1973, p. 2405.
21. Volfkovici, S. I., Cehovschi, A. I., Mihaleva, T. K, Zhur. prikl. Khim., 46, nr. 9, 1973, p. 1889.
22. Sabaev, A. N., Kopeakin, A. G., Zhur priklad. Khim., 47, nr. 4, 1974, p. 717.
23. Sabaev, A. N., Gerbert, G. P., Kopeankin, A. G., Zhur. priklad. Khim. 47, nr. 1, 1974, p. 32.



CORNELIA COSTIN
SANDA FĂTU
DUMITRU FĂTU

Descompunerea termică a complecşilor acidului hexabromoosmic cu chinină, cinconină, brucină, şi stricnină

D.C.543.226:546.94

The decomposition of the compounds of the hexabromoosmic acid with quinine, cinconine, brucine and strychnine has been studied by means of the thermic differential analysis, the thermogravimetric analysis and the derived thermogravimetric analysis. The thermic stability of the compounds as well as the their kinetic behaviour are discussed on the basis of the results obtained.

Acidul hexabromoosmic formează cu cinconina, chinina, brucina şi stricnina complecşi stabili, ale căror proprietăţi şi mod de obţinere au fost descrise într-o notă anterioară [1].

În continuare se abordează problema stabilităţii termice a acestor complecşi, urmărindu-se, de asemenea, caracterizarea din punct de vedere cinetic a etapelor descompunerii termice.

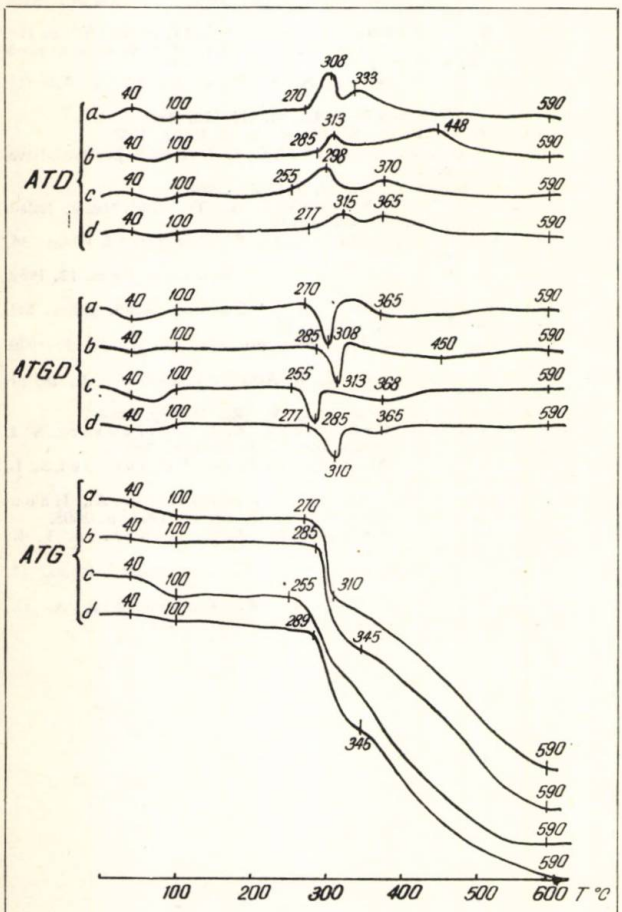


Fig. 1. Curbele ATG, ATGD şi ATD corespunzătoare descompunerii termice a complecşilor acidului hexabromoosmic cu chinina, cinconina, brucina şi stricnina.

Partea experimentală

S-au utilizat următoarele combinaţii complexe:
a) $OsBr_6H_2$ (chinină); b) $OsBr_6H_2$ (cinconină);
c) $OsBr_6H_2$ (brucină)$_2$; d) $OsBr_6H_2$ (stricnină)$_2$ care au fost sintetizate potrivit metodei descrise în literatură [1].

Curbele de analiză termogravimetrică (ATG), analiză termogravimetrică derivată (ATGD) şi analiză termică diferenţială (ATD) au fost înregistrate simultan cu ajutorul unui derivatograf MOM-Budapest, tip Paulik-Paulik-Erdey. Pentru analiză s-au folosit probe cu diametrul granulelor cuprins în intervalul 0,09—0,1 mm.

Rezultate şi discuţii

Forma curbelor ATG, ATGD şi ATD ale complecşilor menţionaţi, corespunzătoare încălzirii cu viteza de 2,5°C/min în atmosferă statică de aer, este prezentată în figura 1.

Examinînd aceste curbe se constată că cele patru combinaţii complexe prezintă o comportare similară în decursul descompunerii termice, fapt explicabil pe baza analogiei de structură. Combinaţiile cu cinconina şi stricnina (curbele ATG — *b* şi *d)* nu prezintă o variaţie importantă a masei pînă la temperaturi de 270, respectiv 285°C. Scăderea neînsemnată a masei decelabilă între 40 şi 100°C se datoreşte eliminării urmelor de apă reţinută higroscopic. În cazul complecşilor derivaţi de la chinină şi brucină (curbele ATG — *a* şi *c)*, se observă între 40 şi 108°C eliminare de formaldehidă decelabilă prin reacţia de culoare cu acidul cromotropic [2]. Cantitatea de formaldehidă degajată în stare de vapori corespunde cantitativ eliminării unei, respectiv patru grupări metoxi din moleculele de chinină şi brucină conţinute în complex.

Observînd în continuare descompunerea termică a complecşilor, se constată că aceasta are loc cu

viteză apreciabilă (curbele ATG și ATGD) la temperaturi cuprinse în intervalele: 270—310°C, pentru compusul cu chinină, 285—345°C, pentru compusul cu cinconină, 255—308°C, pentru compusul cu brucină și 285—345°C, pentru compusul cu stricnină.

Trebuie observat faptul că eliminarea chininei începe la valori ale temperaturii mai scăzute decît cele corespunzătoare pierderii cinconinei. De asemenea, brucina este eliminată la temperaturi mai scăzute în raport cu stricnina. Se poate conchide deci, că stabilitatea termică a compușilor scade dacă alcaloidul care joacă rol de ligand este înlocuit cu un altul cu masă moleculară superioară. Structura chininei față de cea a cinconinei, precum și a brucinei față de cea a stricninei se diferențiază prin prezența unor grupări metoxi [3]. În consecință, se poate afirma că prezența grupărilor metoxi în molecula ligandului reduce stabilitatea termică a complexului corespunzător.

În condițiile încălzirii complecșilor în atmosferă statică de aer, eliminarea moleculelor de ligand este însoțită de o degradare oxidativă care implică prezența, pe curbele ATD, a vîrfurilor exotermice situate la temperaturi de 308, 313, 298, respectiv 315°C. Natura oxidativă a procesului exotermic este confirmată de dispariția vîrfurilor corespunzătoare în condițiile încălzirii probelor în atmosferă inertă, dinamică.

Cele două molecule de brucină și stricnină din complecșii *c*, respectiv *d* se elimină într-o singură etapă, fără a se putea semnala prezența unui compus intermediar conținînd o singură moleculă de ligand.

Ultima etapă, comună tuturor compușilor utilizați, care începe după temperatura de 300 și se termină la 590°C, o constituie descompunerea termică a acidului hexabromoosmic.

Datele curbelor ATG permit evaluarea parametrilor cinetici pentru procesele de degajare a formaldehidei (în cazul complecșilor cu chinină și brucină), de eliminare a moleculei de alcaloid și de degradare a acidului hexabromoosmic. În acest scop s-a recurs la metoda integrală, elaborată de Coats și Redfern [4]. Nu s-au utilizat metode diferențiale sau metode care necesită mai multe viteze de încălzire, deoarece linia de bază a curbei ATGD nu este riguros orizontală, iar încălzirea cu viteză mai mare de 2,5°C/min duce la rezultate eronate, ca urmare a degajării violente a componentelor gazoase cu antrenarea de particule solide din probă. Se consideră că în condițiile unei viteze lente de încălzire efectele exotermice nu afectează cinetica procesului de descompunere și nici variația liniară a temperaturii în timp, deoarece efectul de autoîncălzire a probei este neglijabil.

Valorile parametrilor cinetici (n — ordinul de reacție, E — energia de activare și Z — factorul preexponențial) sînt prezentate în tabelul 1.

O caracteristică comună a etapelor studiate o constituie faptul că acestea se desfășoară potrivit unei cinetici de ordin zero, iar energiile de activare au valori scăzute, mai mici de 24 kcal/mol.

Observațiile microscopice arată că forma și dimensiunile cristalelor complecșilor studiați nu se modifică pînă la grade de descompunere avansate. Prin urmare, aria suprafeței externe a probei se menține, de asemenea, practic constantă. Valoarea nulă a ordinului de reacție se explică admițînd că viteza procesului de descompunere — exprimată prin derivata $d\alpha/dt$ a gradului de descompunere în raport cu timpul — este proporțională cu aria S a suprafeței probei. Deci, se poate scrie ecuația:

$$d\alpha/dt = kS \qquad (1)$$

unde k reprezintă o constantă de proporționalitate.

Întrucît S nu variază apreciabil, se poate defini o nouă constantă:

$$k_0 = kS$$

transcriindu-se ecuația (1) sub forma:

$$d\alpha/dt = k_0 \qquad (2)$$

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI

Substanța	Natura procesului	n	E, kcal/mol	Z, s^{-1}
$OsBr_6H_2$ (chinină)$_1$	Eliminare HCHO	0	10,1	$1{,}31 \cdot 10^2$
	Eliminare ligand	0	14,6	$2{,}73 \cdot 10^2$
	Descompunere $OsBr_6H_2$	0	18,5	$5{,}49 \cdot 10^2$
$OsBr_6H_2$ (cinconină)$_1$	Eliminare ligand	0	21,2	$5{,}16 \cdot 10^4$
	Descompunere $OsBr_6H_2$	0	18,7	$5{,}49 \cdot 10^2$
$OsBr_6H_2$ (brucină)$_2$	Eliminare HCHO	0	9,8	$1{,}55 \cdot 10^2$
	Eliminare ligand	0	11,6	$1{,}22 \cdot 10^2$
	Descompunere $OsBr_6H_2$	0	18,6	$5{,}50 \cdot 10^2$
$OsBr_6H_2$ (stricnină)$_2$	Eliminare ligand	0	23,8	$8{,}45 \cdot 10^3$
	Descompunere $OsBr_6H_2$	0	18,3	$5{,}40 \cdot 10^2$

Se obţine astfel ecuaţia de viteză caracteristică proceselor cu ordin de reacţie zero.

În general, se poate considera că descompunerea termică a acestor combinaţii complexe comportă următoarele etape:

1) ruperea legăturilor chimice dintre componenta volatilă şi atomul central;

2) migrarea componentei volatile din masa cristalului către suprafaţa acestuia;

3) volatilizarea componentei volatile de pe suprafaţa cristalului.

Rezultatele cinetice obţinute arată că, în cazul de faţă, procesul determinant de viteză îl constituie eliminarea componentei volatile la nivelul suprafeţei externe a probei solide.

Concluzii

Complecşii acidului hexabromoosmic cu chinina, cinconina, brucina şi stricnina prezintă etape de descompunere termică similare, constînd din eliminarea urmelor de apă reţinute higroscopic, a moleculelor de alcaloid şi descompunerea acidului hexabromoosmic. În cazul descompunerii complecşilor cu chinina şi brucina s-a pus în evidenţă şi un proces care duce la eliminare de formaldehidă.

Complecşii ai căror liganzi conţin grupări metoxi se caracterizează printr-o stabilitate termică mai redusă.

Etapele descompunerii termice se desfăşoară potrivit unei cinetici de ordinul zero.

Valoarea nulă a ordinului de reacţie, precum şi valorile scăzute ale energiei de activare, în condiţiile variaţiei lente a ariei suprafeţei externe a cristalelor, constituie o indicaţie asupra faptului că procesul determinant de viteză îl constituie eliminarea de pe suprafaţa reactantului solid a componentei volatile.

Bibliografie

1. Spacu, P., Costin, C. Anal. Univ. Buc., Seria Şt. Nat. nr. 41, 1963.
2. Bricker, C. E. şi Vail, W. A. Anal Chem., **22**, 1950, p. 720.
3. Tefas, D., şi Stan, T. Alcaloizi, Ed. medicală, Bucureşti, 1962, p. 150, 222, 225.
4. Coats, W. A. şi Redfern, P. J. Nature, **21**, 1964, p. 68.

* * *

cronică

Al VI-lea Simpozion de biodeteriorare şi climatizare

În zilele de 3—5 iunie 1976 au avut loc, la Constanţa, lucrările celui de-al VI-lea Simpozion de biodeteriorare şi climatizare, cu temele: „Măsuri de protecţie împotriva biodeteriorării şi climatizarea produselor, echipamentelor şi materialelor, în cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice" şi „Coroziunea în climatul marin şi protecţia împotriva ei — probleme ale echipamentelor navale".

Simpozionul a fost organizat de Institutul de cercetare şi proiectare pentru industria electrotehnică în colaborare cu Şantierul naval-Constanţa, Academia R.S.R. — comisia de coroziune, Institutul de ştiinţe biologice-Bucureşti şi Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor — comisia de biodeteriorare.

La simpozion a participat un număr de peste 300 de delegaţi din 113 institute de cercetare, proiectare şi întreprinderi interesate, precum şi numeroase cadre universitare.

Şedinţa de deschidere şi şedinţa plenară au fost prezidate de prof. dr. ing. Dumitru F. Lăzăroiu.

Cu ocazia lucrărilor s-a organizat o masă rotundă, prezidată de către prof. dr. doc. Octavian Radovici, la care s-au dezbătut unele probleme privind protecţia anticorosivă a echipamentelor ţinînd seama de locul de amplasare.

Programul a cuprins 52 de lucrări ştiinţifice şi referate, urmate de discuţii, în urma cărora a fost întocmit un plan de măsuri şi propuneri.

S-a subliniat nivelul ştiinţific ridicat al referatelor şi comunicărilor făcute, care în majoritatea cazurilor au prezentat soluţii finalizate, cu aplicabilitate în cadrul obiectivelor majore ale ţării noastre.

În domeniul protecţiilor anticorosive, lucrările au tratat teme privind:

— acoperiri galvanice;
— acoperiri prin vopsire;
— protecţii temporare;
— protecţii aplicate la construcţii industriale;
— protecţii anticorosive în mediu marin şi în apă de mare.

În domeniul protecţiei climatice a materialelor nemetalice, cu şi fără caracter electrotehnic, s-au făcut studii privind îmbătrînirea polimerilor de tip PVC-dur, polimetacrilat de metil, stratificate electroizolante şi schemele electrotehnice complexe supuse la încercări climatice de laborator, cu diferite intensităţi.

În cadrul sesiunii, s-a subliniat colaborarea dintre cadrele de cercetare de diverse specialităţi (chimie, biologie, electrotehnică) cu proiectanţii şi cu tehnologii, pentru rezolvarea integrală a problemelor capitale care stau la baza economiei naţionale.

Participanţii au subliniat totodată importanţa contribuţiei pe care au avut-o dezbaterile purtate la elucidarea şi soluţionarea problemelor ridicate.

La închiderea lucrărilor s-au conturat următoarele concluzii şi propuneri, dintre care unele legate de activitatea institutelor şi a întreprinderilor din cadrul M.I.Ch:

1. Studierea şi introducerea în industrie a tehnologiilor nepoluante, care să nu modifice echilibrul ecologic; de exemplu: acoperiri cu pulberi de materiale plastice în loc de protecţii prin vopsire, acoperiri electrochimice din băi necianurice, epurarea apelor reziduale etc.

2. Introducerea în tematica de cercetare a institutelor de profil a unor probleme privind înlocuirea acoperirilor de protecţie cu metale preţioase prin depuneri de aliaje obţinute din săruri indigene şi generalizarea folosirii sărurilor indigene pentru acoperirile electrochimice.

3. Diversificarea şi realizarea de materiale plastice, de materiale de vopsire, pelicule detaşabile etc., în scopul obţinerii de variante cu performanţe îmbunătăţite din punct de vedere funcţional şi climatic, inclusiv protecţiile antifouling.

4. Studierea în timp util a noilor materiale şi tehnologii elaborate pentru a se cunoaşte posibilitatea de utilizare a lor la utilaje şi instalaţii adaptate funcţionării în climate severe, în scopul evitării unor soluţii improvizate, respectiv pentru alegerea celor mai adecvate soluţii din punct de vedere tehnico-economic.

5. Organizarea unui mod de informare eficient de către întreprinderile şi institutele care elaborează noi materiale şi noi tehnologii.

6. Coordonarea planurilor de cercetare pentru asigurarea corelării şi cooperării între specialişti, pentru realizarea obiectivelor de mare importanţă economică.

E. PÎRLIGRAS

ION BALASANIAN
CONSTANTIN CALISTRU
ION GRIGORIU

Analiza pe calculator a desfăşurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a SO_2

D.C. 542.943.7:661.25

The mathematical model of the process at equilibrium has been written by analysing the equations which give the dependence on temperature of the equilibrium constant. The equations leading to the correct values, the way of writing for the computer and the temperature intervals in which they can be used have been established. The conditions in which the method of the successive approximations can be used for determining the solution of the mathematical model of the process at equilibrium have also been established. A logical scheme allowing to study the dependence of the transformation degree at equilibrium on the initial composition, temperature and pressure is given.

Literatura de specialitate conţine multe lucrări în care se tratează echilibrul în procesul de oxidare catalitică a SO_2[1] — [24]. Toate aceste lucrări conţin date privind modelul matematic al procesului la echilibru şi valori numerice ale gradului de transformare pentru diferite condiţii. În privinţa modelului matematic al procesului la echilibru, se observă neconcordanţă în ceea ce priveşte relaţia dependenţei de temperatură a constantei de echilibru. Acest fapt şi necesitatea rezolvării, în diferite condiţii, cu ajutorul calculatorului, a modelului matematic al procesului la echilibru a condus la prezenta lucrare, în care se analizează ecuaţiile care dau dependenţa de temperatură a constantei de echilibru şi aspectele programării la calculator a acestora, şi, se discută aspectele legate de rezolvarea modelului matematic pe calculatorul FELIX C-256. În acest sens, pe baza modelului matematic al procesului la echilibru, se stabilesc schema logică şi metodica de rezolvare pe calculator a modelului, se discută diferitele aspecte ale programării.

1. Modelul matematic al procesului la echilibru

Definirea procesului de oxidare catalitică a bioxidului de sulf — ecuaţia caracteristică şi reacţia chimică independentă — s-a făcut corespunzător lucrării [25].

Deoarece principiul al doilea al termodinamicii cere ca poziţia echilibrului să fie aceeaşi în prezenţa sau în absenţa catalizatorului [26], modelul matematic al procesului la echilibru este format din ecuaţia echilibrului termodinamic şi ecuaţia care dă dependenţa de temperatură a constantei de echilibru. Avînd în vedere faptul că procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf se realizează la presiuni obişnuite, pentru modelul matematic al procesului la echilibru se pot scrie formulele din tabelul 1.

Modelul matematic al procesului la echilibru pune în evidenţă dependenţa gradului de transformare la echilibru de temperatură (prin intermediul lui K_p), de compoziţia iniţială a masei de reacţie şi de presiune.

Dependenţa de temperatură a constantei de echilibru se poate stabili folosind metoda izobarei de reacţie, metoda entropică, metoda aproximativă a lui Nernst sau experimental [16, 26, 27]. Se obţin relaţii de forma celor din tabelul 2.

Pe aceste baze şi folosind diferite surse pentru datele termodinamice, în literatura de specialitate s-a propus o serie de ecuaţii pentru calculul dependenţei de temperatură a constantei de echilibru, ecuaţii care sînt redate în tabelul 3 şi pentru care se indică metoda şi condiţiile de stabilire.

În vederea utilizării pe calculator, ecuaţia dependenţei de temperatură a constantei de echilibru trebuie adusă la forma:

$$\lg K_p = f(T) \Rightarrow K_p = \text{EXP}\,[M \cdot f(T)] \qquad (1)$$

unde M reprezintă modulul de transformare şi este egal cu:

$$M = \ln 10 = \frac{1}{\lg e} = 2{,}30258509299404568401\ldots$$

Prin urmare, precizia valorilor pentru constanta de echilibru va depinde de ecuaţia considerată $f(T)$ şi de valoarea admisă pentru modulul de transformare. În acest sens, s-au calculat valorile lui Kp luînd în consideraţie ecuaţiile din tabelul 3 şi dînd lui M valorile: 2,3; 2,303 şi 2,302585. De asemenea, s-a luat în consideraţie utilizarea lg sau ln în cadrul expresiei $f(T)$. Calculele s-au făcut pe calculatorul FELIX C-256 în limbaj Fortran IV. Analiza valorilor numerice indică faptul că numai ecuaţiile (1), (2) şi (3) — tabelul 3 — conduc la valori apropiate de cele indicate în literatură pentru constanta de echilibru. Condiţiile pentru modulul de transformare M şi forma logaritmului sînt cele din tabelul 4, în timp ce tabelul 5 conţine, pentru comparare, valorile calculate cu ecuaţiile din tabelul 4 şi valorile din literatură pentru constanta de echilibru.

În domeniul temperaturilor mai mari de 540°C, ecuaţia (3) aproximează mai bine, în timp ce la temperaturi mai mici de 540°C o aproximare mai bună o dau ecuaţiile (1) şi (2).

2. Rezolvarea pe calculator a modelului matematic al procesului la echilibru

Schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al procesului la echilibru este redată în figura 1.

Între conectorii A—B, prin fixarea valorilor referitoare la compoziţia iniţială, temperatură şi presiune, ecuaţia echilibrului termodinamic se reduce la o ecuaţie algebrică de gradul trei, a cărei necunoscută este gradul de transformare la echilibru.

Deşi au fost imaginate multe metode numerice pentru obţinerea soluţiilor ecuaţiilor algebrice, unele dintre ele extrem de ingenioase din punct de vedere teoretic, problema rezolvării efective a ecuaţiilor rămîne laborioasă.

În această lucrare se analizează aspectele legate de utilizarea metodei aproximaţiilor succesive [28] — [30], una dintre metodele numerice cele mai simple şi eficiciente de determinare a gradului teoretic de transformare, care îndeplineşte condiţia de rădăcină reală, pozitivă şi mai mică decît unu.

Metoda foloseşte ecuaţia echilibrului termodinamic sub forma implicită. Prin fixarea temperaturii, compoziţiei ini-

Tabelul 1

FORME ALE MODELULUI MATEMATIC AL PROCESULUI LA ECHILIBRU

Natura şi compoziţia masei de reacţie	Modelul matematic al procesului la echilibru	
	Ecuaţia echilibrului termodinamic sub formă implicită	Ecuaţia echilibrului termodinamic sub formă explicită
A. $[SO_2 + O_2 + N_2]g$ $x_{SO_2} = \frac{x^0_{SO_2}(1-\eta)}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$ $x_{O_2} = \frac{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$ $x_{SO_3} = \frac{x^0_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$	A. 1. $\begin{cases} \eta^e = \dfrac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}{x^0_{O_2}-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}\cdot\dfrac{1}{P}}} \\ \lg K_p = f(T) \end{cases}$	A. 2 $\begin{cases} A(\eta^e)^3 + B(\eta^e)^2 + C\eta^e + D = 0 \\ \lg K_p = f(T) \end{cases}$ unde: $A, B, C, D = \varphi\left(x^0_{SO_2}, x^0_{O_2}, P, K_p\right)$
B. $[SO_2 + SO_3 + O_2 + N_2]g$ $x_{SO_2} = \frac{x^0_{SO_2}(1-\eta)}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$ $x_{O_2} = \frac{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$ $x_{SO_3} = \frac{x^0_{SO_3} + x^0_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta}$	B. 1. $\begin{cases} \eta^e = \dfrac{K_p - \dfrac{x^0_{SO_3}}{x^0_{O_2}}\sqrt{\dfrac{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}{x^0_{O_2}-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}\cdot\dfrac{1}{P}}}{K_p + \sqrt{\dfrac{1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}{x^0_{O_2}-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta^e}\cdot\dfrac{1}{P}}} \\ \lg K_p = f(T) \end{cases}$	B. 2. $\begin{cases} A_2(\eta^e)^3 + B_1(\eta^e)^2 + C_1\eta^e + D_1 = 0 \\ \lg K_p = f(T) \end{cases}$ unde: $A_1, B_1, C_1, D_1 = \varphi\left(x^0_{SO_2}, x^0_{O_2}, x^0_{SO_3}, P, K_p\right)$

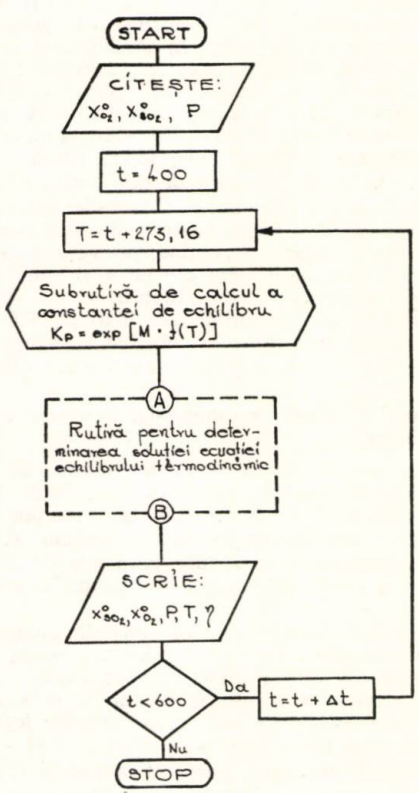


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al procesului la echilibru.

ţiale şi presiunii, termenul din dreapta rămîne numai o funcţie de gradul de transformare, ecuaţia echilibrului termodinamic putîndu-se scrie:

$$\eta^e = \psi(\eta^e) \qquad (2)$$

Principiul metodei este redat în tabelul 6, iar schema logică care se introduce între conectorii A—B, în figura 2. Deoarece se urmăreşte determinarea rădăcinii reale, pozitive şi mai mici decît unu, valoarea η_0 de la care se porneşte iterarea este zero.

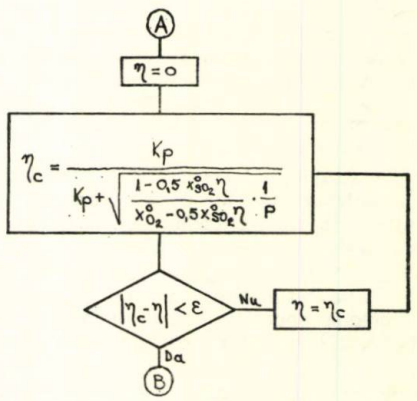


Fig. 2. Schema logică pentru determinarea soluţiei folosind metoda aproximaţiilor succesive.

Tabelul 2

FORME ALE RELAȚIILOR CE DAU DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A CONSTANTEI DE ECHILIBRU

I. METODA ENTROPICĂ

— Relații exacte

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^0_{298}}{2{,}303\,RT} + \frac{\Delta_R S^0_{298}}{2{,}303\,R} + \frac{1}{2{,}303\,R}\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta_R C_p\,dT \qquad (1)$$

— Relații aproximative

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^0_{298}}{2{,}303\,RT} + \frac{\Delta_R S^0_{298}}{2{,}303R} \text{ pentru } \Delta_R C_p = 0 \qquad (2)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^0_{298}}{2{,}303\,RT} + \frac{\Delta_R S^0_{298}}{2{,}303\,R} + \frac{\Delta_R C_{p298}}{2{,}303\,R}\left(\ln\frac{T}{298{,}16} - 1 + \frac{298{,}16}{T}\right) \qquad (3)$$

pentru $\Delta_R C_p = \Delta_R C_{p298} = \text{const.}$

II. METODA IZOBAREI DE REACȚIE

— Relații exacte

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^0_{298}}{2{,}303\,RT} + \frac{1}{2{,}303\,R}\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta_R C_p\,dT + I' = -\frac{\Delta H_0}{2{,}303\,RT} + \alpha\frac{\lg T}{R} + \beta\frac{T}{2{,}303\,R} + \gamma\frac{T^2}{4{,}606\,R} + I \qquad (4)$$

— Relații aproximative

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^0_{298}}{2{,}303\,RT} + I' = \frac{A}{T} + B \qquad \text{pentru } \Delta_R C_p = 0 \qquad (5)$$

III. METODA LUI NERNST

— Relații exacte

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H_O}{2{,}303\,RT} + \frac{(\Delta_R C_p)\text{ const.}}{R}\lg T + \frac{1}{2{,}303\,R}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T(\Delta_R C_p)_{\varphi(T)}\,dT + \Delta j \qquad (6)$$

— Relații aproximative

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H^*_O}{2{,}303\,RT} + 1{,}75\,\Delta n \lg T + \frac{1}{2}\frac{\Delta b}{2{,}303\,R}T + \Delta i \qquad (7)$$

pentru ipoteza că $C_p = 3{,}5 + bT$, depinde liniar de temperatură ceea ce face ca $\Delta_R H_O \neq \Delta_R H^*_O$.

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_R H_{298}}{2{,}303\,RT} + 1{,}75\,\Delta n \lg T + \Delta i \qquad (8)$$

se presupune $\Delta_R H^*_0 = \Delta_R H_{298}$ și se neglijează dependența de temperatură a căldurilor specifice $[\Delta_R C_p\,\varphi_{(T)} = 0]$

Problema care se pune constă din estimarea valorii erorii absolute astfel ca soluția să fie cu patru cifre exacte și să prezinte abatere minimă față de valorile din literatură prin alegerea corespunzătoare a ecuației dependenței de temperatură a constantei de echilibru.

Pentru stabilirea valorii lui ε, s-a efectuat calculul gradului de transformare la echilibru pentru diferite valori ale erorii absolute, valorile pentru constanta de echilibru fiind luate din literatură. Rezultatele sînt date în tabelul 7. Totodată, valorile obținute au fost comparate cu valorile indicate în literatură pentru gradul de transformare la echilibru.

Rezultatele arată că pentru $\varepsilon \leqslant 10^{-4}$. toate soluțiile sînt cu patru cifre exacte. În același timp, luînd $\varepsilon = 10^{-4}$, se obține o concordanță perfectă a valorilor calculate cu cele indicate în literatură pentru gradul teoretic de transformare la un număr mic de iterații.

Pentru a stabili domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru, s-a calculat gradul teoretic de transformare la echilibru folosind ecuațiile (1), (2) și (3) scrise corespunzător condițiilor din tabelul 4 și considerînd $\varepsilon = 10^{-4}$. Rezultatele calculului comparate cu valorile din literatură au permis să se

Tabelul 3

ECUAȚII PENTRU CALCULUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU, K_p ($atm^{-1/2}$)

Nr. ec.	Ecuația propusă	Aspecte privind stabilirea ecuației	Bibliografie
1	$\lg K_p = \frac{4812,3}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23$	Stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție $\Delta_R H^0_{298}$ din date termodinamice, iar I experimental: $\Delta_R H^0_{298} = -22034,3$ cal/mol, $I = 5,135$ Autori: A. F. Kapustinskii și L. M. Șamovskii	[4], [7] [13], [20]
2	$\lg K_p = \frac{4812,2}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23$	Este o variantă a ecuației (1), de care diferă prin aproximarea termenului ΔH_o.	[1], [3] [8], [12]
3	$\lg K_p = \frac{4812}{T} - 2,825 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23$	Este o variantă a ecuației (1), de care diferă prin aproximarea termenilor ΔH_o și α	[10]
4	$\lg K_p = \frac{4598,7}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,482$	Stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție $\Delta_R H^\circ_{298}$ și I s-au stabilit experimental: $\Delta_R H^\circ_{298} = -21055,7$ cal/mol și $I = 5,723$ Autor: A. F. Kapustinskii	[4], [5] [7], [13]
5	$\ln K_p = \frac{11408,57}{T} - 2,22589970 \ln T + 4,3130375 \cdot 10^{-3} T - 1,5741399 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,9809711 \cdot 10^{-10} T^3 + 1,5256$	Stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție. Constanta de integrare I determinată experimental, iar $\Delta_R H^\circ_{298}$ din date termodinamice $H_f^{298}_{SO_2} = -70960$ cal/mol, $H_f^{298}_{SO_3} = -94400$ cal/mol Autori: G. V. Mihailov și V. S. Vitkov	[24]
6	$\lg K_p = \frac{5005}{T} - 4,743$	Relație aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție Autori: A. F. Kapustinskii și L. M. Șamovskii	[2], [4], [7]
7	$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455$	Relație aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție. Domeniul de utilizare 400—700°C	[1], [3] [4], [10] [14], [22]
8	$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 7,1455$	Relație aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție. Domeniul de utilizare 390—650°C. Valorile constantei de echilibru se obțin în S.I. $(N/m^2)^{-1/2}$	[17]
9	$\lg K_p = \frac{4905}{T} - 4,6455$	Relație aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacție. Domeniul de utilizare 390—700°C	[20]

10	$\lg K_p = \frac{4956}{T} - 4{,}678$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacţie	[23]
11	$\ln K_p = \frac{11411{,}9}{T} - 10{,}722$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacţie	[11]
12	$\ln K_p = \frac{22600}{RT} - 10{,}68$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda izobarei de reacţie	[15]
13	$\lg K_p = \frac{5186,}{T} + 0{,}611 \lg T - 6{,}7497$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst. Autori: M. Bodenştein şi Z.Pohl Mărimile ΔC_p şi Δi calculate din date experimentale	[2], [4]
14	$\lg K_p = \frac{5186{,}5}{T} + 0{,}611 \lg T - 6{,}7497$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst	[9], [19]
15	$\lg K_p = \frac{5187{,}5}{T} + 0{,}611 \lg T - 6{,}9$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst	[16]
16	$\lg K_p = \frac{5186{,}5}{T} + 1{,}111 \lg T - 7{,}2925$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst	[7]
17	$\lg K_p = \frac{4615}{T} - 0{,}875 \lg T - 1{,}7$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst	[16]
18	$\lg K_p = \frac{4740}{T} - 3{,}19 \lg T + 0{,}00245 \cdot T + 2{,}705$	Relaţie aproximativă stabilită utilizînd metoda lui Nernst	[16]
19	$\lg K_p = \frac{4602{,}3}{T} - 2{,}828 \lg T + 2{,}285 \cdot 10^{-3} T - 7{,}017 \cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}484$	Relaţie stabilită utilizînd metoda entropică	[18], [21]
20	$\lg K_p = \frac{5266{,}7}{T} - 4{,}9610 - 0{,}1309 \lg T + 0{,}3693 \cdot 10^{-3} T - 0{,}1639 \cdot 10^{5} T^{-2}$	Relaţie stabilită utilizînd metoda entropică. Autor: B. R. Eklund	[6]

Tabelul 4

CONDIȚIILE DE SCRIERE PENTRU CALCULATOR A ECUAȚIILOR CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Nr. ec.	Valoarea modulului M	Forma logaritmului în $f(T)$	Forma ecuației pentru calculator
1	2,303	ln	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}3}{T} - 2{,}8254\ \ln T/2{,}303 + 2{,}284\cdot 10^{-3}T - 7{,}012\cdot 10^{-7}\cdot T^2 + 1{,}197\cdot 10^{-10}\cdot T^3 + 2{,}23\right)\right]$
2	2,303	ln	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}2}{T} - 2{,}8254\ \ln T/2{,}303 + 2{,}284\cdot 10^{-3}T - 7{,}012\cdot 10^{-7}\cdot T^2 + 1{,}197\cdot 10^{-10}\ T^3 + 2{,}23\right)\right]$
3	2,303	lg	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812}{T} - 2{,}825\ \lg T + 2{,}284\cdot 10^{-3}\cdot T - 7{,}012\cdot 10^{-7}\cdot T^2 + 1{,}197\cdot 10^{-10}\ T^3 + 2{,}23\right)\right]$

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTEI DE ECHILIBRU CALCULATE CU ECUAȚIILE (1), (2) și (3) CONFORM CONDIȚIILOR DIN TABELUL 4

	K_p (atm.$^{-1/2}$)										
	400°C	420°C	440°C	460°C	480°C	500°C	520°C	540°C	560°C	580°C	600°C
Ecuația (1)	443,03	271,69	171,38	110,93	73,54	49,83	34,46	24,28	17,41	12,69	9,389
Ecuația (2)	442,88	271,60	171,32	110,90	73,51	49,81	34,45	24,27	17,40	12,68	9,387
Ecuația (3)	442,26	271,23	171,09	110,75	73,41	49,75	34,40	24,24	17,38	12,67	9,375
Literatură: [1], [3], [8], [13], [20]	442,9	271,5	171,3	110,8	73,47	49,78	34,42	24,25	17,39	12,67	9,375

stabilească domeniile de utilizare a ecuațiilor pentru constanta de echilibru:

$400 \leqslant t \leqslant 471$°C – ecuația (1)
$471 < t \leqslant 534$°C – ecuația (2) } scrise conform
$534 < t \leqslant 600$°C – ecuația (3) } tabelului 4

În aceste condiții, schema logică pentru studiul variației gradului de transformare la echilibru funcție de compoziția masei de reacție, temperatură și presiune capătă forma din figura 3. Pentru modificarea compoziției inițiale, s-a considerat că diluarea gazelor sulfuroase se face cu aer, iar debitul de gaze sulfuroase inițiale supuse diluării s-a luat 1 m³N/h.

Tabelul 6

PRINCIPIUL METODEI APROXIMAȚIILOR SUCCESIVE

$\eta = \eta_0$	$\Rightarrow \eta_1 = \psi(\eta_0)$
$\eta = \eta_1$	$\Rightarrow \eta_2 = \psi(\eta_1)$
— — — — — — — — — — —	
$\eta = \eta_{n-1}$	$\Rightarrow \eta_n = \psi(\eta_{n-1})$
Dacă $\lvert \eta_n - \eta_{n-1} \rvert \leqslant \varepsilon$	$\Rightarrow$ soluția $\eta^e = \eta_n$

Tabelul 7

STABILIREA VALORII ERORII ABSOLUTE ADMISE. COMPOZIȚIA INIȚIALĂ: $x^0_{SO_2} = 0{,}07$; $x^0_{O_2} = 0{,}11$; $x^0_{N_2} = 0{,}82$. PRESIUNEA 1 atm.

Temperatura, °C	η calculat										η literatură
	$\varepsilon = 10^{-2}$	Nr. iterații	$\varepsilon = 10^{-3}$	Nr. iterații	$\varepsilon = 10^{-4}$	Nr. iterații	$\varepsilon = 10^{-5}$	Nr. iterații	$\varepsilon = 10^{-6}$	Nr. iterații	[1], [3], [8], [13], [20]
400	0,9919777	2	0,9919799	3	0,9919799	3	0,9919799	3	0,9919799	4	0,9920
440	0,9795639	2	0,9795773	3	0,9795773	3	0,9795772	4	0,9795772	4	0,9796
480	0,9538213	2	0,9538840	3	0,9538840	3	0,9538834	4	0,9538834	4	0,9539
520	0,9072797	3	0,9072797	3	0,9072760	4	0,9072760	4	0,9072760	5	0,9073
560	0,833830	3	0,833830	3	0,8338156	4	0,8338160	5	0,8338160	5	0,8338
600	0,7339221	3	0,7339221	3	0,7338895	4	0,8338907	5	0,8338907	5	0,7339

3. Concluzii

— S-a scris modelul matematic al procesului la echilibru pentru cazul cînd masa de reacție inițială conține și nu conține trioxid de sulf.

— S-au analizat ecuațiile care dau dependența de temperatură a constantei de echilibru, stabilindu-se ecuațiile care conduc la valori apropiate de cele indicate în literatură, modul de scriere pentru calculator și intervalele de temperatură în care se pot utiliza.

— S-au stabilit condițiile utilizării metodei aproximațiilor succesive pentru determinarea soluției modelului matematic al procesului la echilibru;

— Se dă schema logică de rezolvare a modelului matematic al procesului la echilibru pentru studiul dependenței gradului de transformare de compoziția inițială, temperatură și presiune.

— Condițiile concrete de rezolvare a modelului matematic corespunzător desfășurării procesului la echilibrul chimic și indicate în lucrare corespund utilizării calculatorului Felix C-256 și a limbajului Fortran IV.

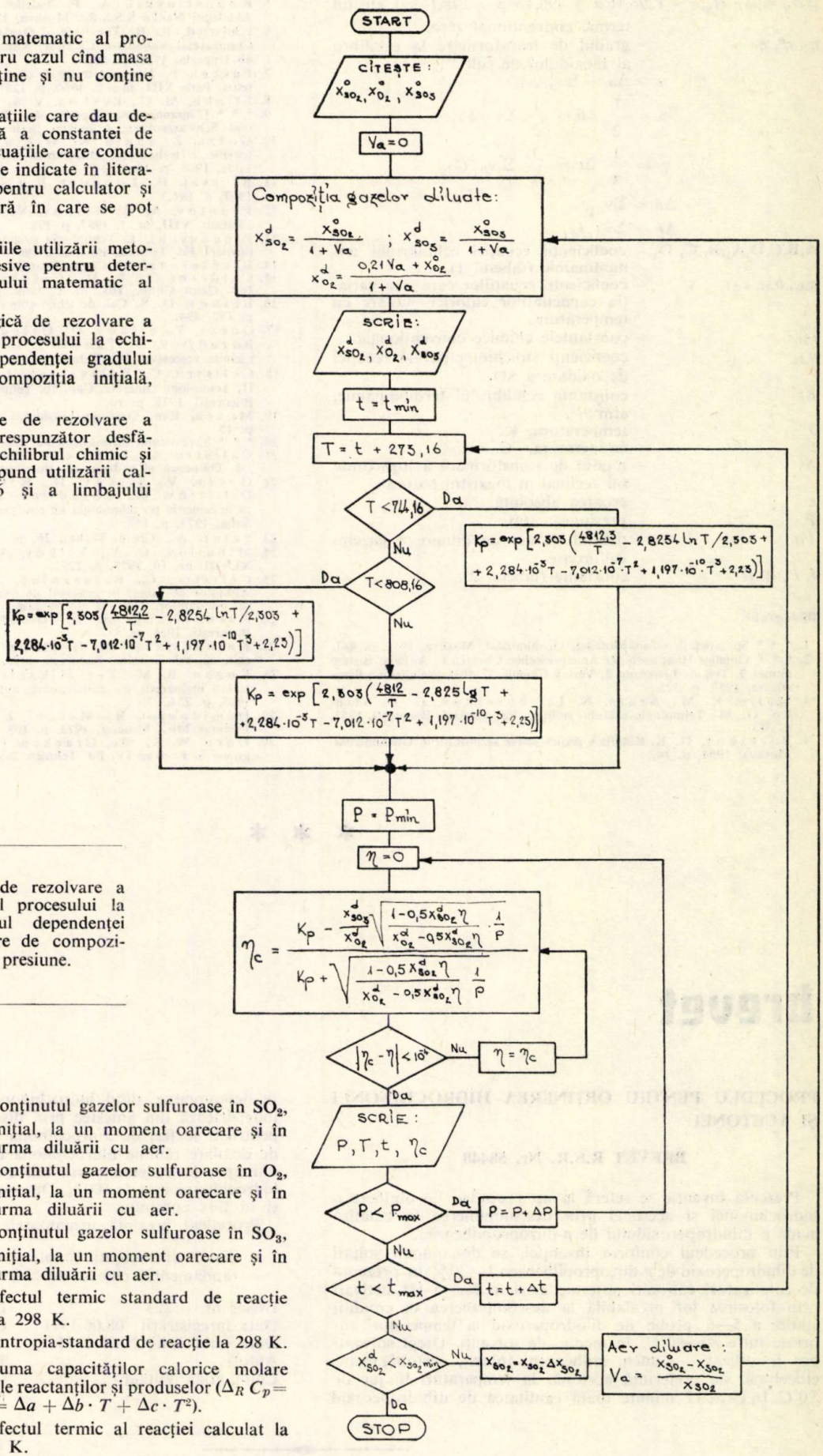


Fig. 3. Schema logică de rezolvare a modelului matematic al procesului la echilibru pentru studiul dependenței gradului de transformare de compoziție, temperatură și presiune.

Notații

$x^0_{SO_2}$, x_{SO_2}, $x^d_{SO_2}$ — conținutul gazelor sulfuroase în SO_2, inițial, la un moment oarecare și în urma diluării cu aer.

$x^0_{O_2}$, x_{O_2}, $x^d_{O_2}$ — conținutul gazelor sulfuroase în O_2, inițial, la un moment oarecare și în urma diluării cu aer.

$x^0_{SO_3}$, x_{SO_3}, $x^d_{SO_3}$ — conținutul gazelor sulfuroase în SO_3, inițial, la un moment oarecare și în urma diluării cu aer.

$\Delta_R H^0_{298}$ — efectul termic standard de reacție la 298 K.

$\Delta_R S^0_{298}$ — entropia-standard de reacție la 298 K.

$\Delta_R C_p$ — suma capacităților calorice molare ale reactanților și produselor ($\Delta_R C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$).

$\Delta_R H_o$ — efectul termic al reacției calculat la 0 K.

$\Delta H_o = \Delta_R H^0_{298} - (298{,}16\,\alpha + 298{,}16^2\,\beta + 298{,}16^3\,\gamma)$, efectul termic convenţional zero.

η_c, η^e, η — gradul de transformare la echilibru al bioxidului de sulf:

$$\alpha = \Delta a = \Sigma \nu_{Ai}\, a_{Ai}$$

$$\beta = \frac{1}{2}\,\Delta b = \frac{1}{2}\,\Sigma \nu_{Ai}\, b_{A_i}$$

$$\gamma = \frac{1}{3}\,\Delta c = \frac{1}{3}\,\Sigma\, \nu_{A_i}\, C_{A_i}$$

$$\Delta n = \Sigma \nu_{A_i}$$

$$\Delta i = \Sigma \nu_{A_i}\, i_{A_i}$$

A,B,C,D,A_1,B_1,C_1,D_1 — coeficienţii ecuaţiei echilibrului termodinamic (tabelul 1).

a_{Ai}, b_{Ai}, c_{Ai} — coeficienţii ecuaţiilor care dau variaţia capacităţilor calorice molare cu temperatura.

i_{Ai} — constantele chimice convenţionale.

ν_{Ai} — coeficienţi stoichiometrici ai reacţiei de oxidare a SO_2.

Kp — constanta echilibrului termodinamic, $atm^{-1/2}$.

T — temperatura, K.

t — temperatura, °C.

M — modul de transformare a logaritmului zecimal în logaritm natural.

ε — eroarea absolută.

P — presiunea, atm.

Va — debitul de aer de diluare a gazelor sulfuroase

I, I', A, B — constante (tabelul 2).

Bibliografie

1. * * * Spravocinik sernokislotcika, Goshimizdat, Moskva, 1952, p. 441.
2. * * * Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sistem numer 9, Teil A, Leiferung 2, Verlag Chemie GMbH Weinheim / Bergstrasse, 1953, p. 325.
3. Malin, K. M., Arkin, N. L., Boreskov, G. K, Slinko, G. M. Tehnologia acidului sulfuric, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953, p. 382.
4. Boreskov, G. K. Kataliz v proizvodstve sernoikislotî, Goshimizdat, Moskva, 1954, p. 14.
5. Kapustinskii, A. F. Issledovania po prikladnoi himii, Izd. Akademii Nauka S.S.S.R., Moskva, 1955, p. 22.
6. Eklund, R. B. The Rate of Oxidation of Sulphur Dioxide with a Commercial Vanadium Catalyst, Almqvist and Wiksells Booktryckeri ab Uppsala, 1956, p. 40.
7. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minerale, Masson et Cie. Editeurs, Paris XIII, fasc 2, 1960, p. 1257.
8. Slinko, M. G., Beskov, V. S. Him. Prom. nr. 12, 1961, p. 826.
9. * * * Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 15, Urban und Schwarzenberg, München Berlin, 1964, p. 447.
10. Gorza, Z., Janio, K., Wiktorowski, S. Cwiczenia laboratoryjne z technologii chemicznej. Nakaladem Politechniki Lodzkiej, Lodz, 1965, p. 18.
11. Brusset, H., Lunquet, F., Chim. Ind. Génie, Chim. 98, nr. 4, 1967, p. 694.
12. Fedotov, A. V., Bescov, V. S., Slinko, M. G. Kinetika i kataliz, VIII, nr. 1, 1967, p. 198.
13. Pincovschi, E. Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p. 174.
14. Richterova, V. Chem. Prumysl, 18, nr. 7/8, 1968, p. 341.
15. Calderbank, P. H., Caldwell, A., Ross, G. Chim. Ind. Génie Chim., 101, nr. 2, 1969, p. 215.
16. Beskov, D. S. Calcule tehno-chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 180, 494.
17. Gocev, V., Şişkov, D., Grînciarov, I., Dimitrov, M., Bozadjiev, P., Ţanov, T. Izcislenia po tehnologia na neorganicinite veşcestva, Izd. Tehnika, Sofia, 1970, p. 187.
18. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I. Inginerie chimică. II, Tehnologii concrete. Cap. 10. Tehnologia acidului sulfuric, CDICP, Bucureşti, 1971, p. 10.
19. Muscă, Em. Oxidarea bioxidului de sulf, CDICP Bucureşti, 1971, p. 15
20. * * * Spravocinik sernokislotcika, Izd. Himia, Moskva, 1971, p. 501.
21. Calistru, C., Leonte, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972, p. 231, 310.
22. Gocev, V., Şişkov, D., Kîrşev, I., Grînciarov, I. Dimitrov, M., Bozadjiev, P., Ţanov, Ţ., Rîkovodstvo za uprajnenia po tehnologia na neorganicinite veşcestva, Izd. Tehnika, Sofia, 1973, p. 153.
23. Peter, A., Chem. Techn., 26, nr. 5, 1974, p. 282.
24. Mihailov, G. V., Vitkov, V. S. Jurnal prikladnoi himii, XLVIII, nr. 10, 1975, p. 2292.
25. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I. Elaborarea ecuaţiilor de bilanţ în procesul de oxidare a SO_2 în vederea utilizării calculatoarelor. Lucrare nepublicată.
26. Karapetianţ, M. H. Termodinamică chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 357.
27. Karapetianţ, M. H. Exerciţii şi probleme de termodinamică chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1955, p. 259.
28. Kogan, B. M., Ter-Mikaelian, T. M. Rezolvarea problemelor inginereşti cu calculatoare numerice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965, p. 254.
29. Démidovici, B., Maron, I., Éléments de calcul numérique. Éditions Mir., Moscou, 1973, p. 108.
30. Dorn, W. S., Mc, Cracken, D. D. Metode numerice cu programe în Fortran IV, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976, p. 31.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA HIDROCHINONEI ŞI ACETONEI

BREVET R.S.R. Nr. 58448

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a hidrochinonei şi acetonei prin descompunerea în cataliză acidă a dihidroperoxidului de *p*-diizopropilbenzen.

Prin procedeul conform invenţiei, se descompun soluţii de dihidroperoxid de *p*-diizopropilbenzen 1—20% în prezenţă de catalizatori cationiţi puternic acizi în forma H^+, activaţi prin folosirea lor prealabilă la descompunerea în condiţii statice a 5—6 probe de dihidroperoxid la temperaturi cuprinse între 80—90°C, în mediu de solvenţi. Drept solvenţi pot fi utilizaţi — cumen, etilbenzen, toluen, acetonă, metiletilcetonă, de preferinţă acetonă, la temperaturi în jur de 50°C. În circa 12 minute toată cantitatea de dihidroperoxid se descompune, dînd hidrochinonă şi acetonă. Acetona se îndepărtează din amestec prin distilare în amestec de azot, pentru a se feri de hidrochinona de oxidare. În recipientul de distilare rămîne hidrochinona care poate fi recristalizată din apă, în vederea purificării ei. Randamentul cinetic de hidrochinonă este de 100%. Descompunerea poate fi efectuată şi în flux continuu.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— constă din operaţii simple şi necesită aparate obişnuite;
— randamentul cinetic de hidrochinonă este cel teoretic.

Dosar nr. 67223
Data înregistrării: 08.06.1971
Data publicării: 20.05.1975

Autori:
Chim. Ioan Votnar

Int. cl.: C 07 C 49/74
Cl.: 12q, 14/02

Titular:
Universitatea „Babeş Bolyai", Cluj-Napoca

OCTAVIAN IORDACHE

Model cu două ecuații pentru fenomenele de transfer

D.C.541.24

A two-equation model for transport phenomena is presented. The relations between the future state of a transported variable and the present one (backward equation), as between the past and the present state (forward equation) are obtained in a form which differs in essence from stochastic theories, because the probability densities are time discontinuous. Some phenomenological connections between the past and the future states are then proposed. Finally a turbulent transport example is presented and compared with one equation model of turbulence.

În această lucrare se prezintă și se exemplifică o metodă nouă de caracterizare a fenomenelor de transfer, care se bazează pe folosirea a două ecuații pentru un singur fenomen de transfer.

Căutarea unor metode noi de modelare a fenomenelor de transfer este impusă de anumite neconcordanțe între modelele matematice, fizice și experiențele corespunzătoare. Fenomenele de transfer de masă, căldură și moment sînt caracterizate matematic prin ecuațiile de tip parabolic ale lui Fick, Fourier și Navier-Stokes [1, 2, 3].

Modelele parabolice au ca principale carențe următoarele:

— fenomenele de transfer de masă, căldură și moment sînt modelate prin ecuații separate, deși au un mecanism fizic comun [2];

— viteza particulelor transportoare pentru un fenomen de transfer caracterizat de un model parabolic ar trebui să fie infinită [1, 3];

— numeroasele comportări periodice observate la fenomene sînt greu de motivat prin modelele parabolice [2];

— modelele parabolice s-au dovedit neadecvate pentru transferul turbulent [2, 3];

— caracterul cvasiliniar al modelelor parabolice nu este concordant cu experiențele care atestă prezența neliniarităților [2];

— modelele parabolice nu sînt potrivite pentru studiul transferului în sisteme eterogene sau în medii neomogene, deoarece sînt prea restrictive în ceea ce privește continuitatea mărimilor transferate și a condițiilor la limită.

În încercarea de a se obține modele mai generale pentru fenomenele de transfer, în lucrare se studiază stările actuale ale mărimii transferate considerate drept rezultat al stărilor trecute (ecuația înainte) sau drept cauză a celor viitoare (ecuația înapoi). Mărimea transferată poate fi: cantitatea de substanță, energia termică, momentul etc. Descrierea unui fenomen cu ajutorul a două ecuații obținute prin analiza legăturilor cauzale din două puncte de vedere opuse (de la cauză la efect și de la efect la cauză) este specifică teoriei proceselor stohastice [4].

În lucrare se consideră fenomenele de transfer ca fiind rezultatul suprapunerii transferului continuu și discontinuu [5] și se analizează legătura dintre aceste două feluri de transfer.

Pentru început se va face o prezentare a celor două ecuații în limbajul fenomenelor de transfer.

Ecuația înainte

Fie $u^+(x, t)$ densitatea de probabilitate ca o particulă transportoare (moleculă, element de fluid etc.) să ajungă în poziția x la momentul t. Pentru a ajunge la această poziție particulele trebuie să execute o succesiune de deplasări aleatorii de lungime Δx.

Observațiile experimentale arată că transferul particulelor are loc atît continuu, cît și discontinuu. Deosebirea dintre aceste două feluri de transfer este legată de scara la care se măsoară vitezele de transfer. Se consideră că transferul continuu este dat de mișcarea convectivă a ansamblului de particule și de mișcarea difuzivă. Acest tip de transfer este caracterizat prin aceea că o deplasare infinitezimală Δx se efectuează într-un interval de timp infinitezimal Δt. Sînt considerate discontinui deplasările elementelor de fluid prin salturi. Aceste deplasări se fac cu viteze de alt ordin de mărime decît cele continui.

Fie $d_1^+ \Delta t$ probabilitatea ca în intervalul de timp $(t—\Delta t, t)$ particula transportoare să evolueze discontinuu și $1—d^+{}_1\Delta t$ probabilitatea complementară ca în acest interval de timp evoluția să fie continuă.

Se mai notează cu α probabilitatea ca particula să ajungă în x venind din $x—\Delta x$, cu β — probabilitatea ca particula să ajungă în x venind din $x + \Delta x$ și cu γ_x^+ — probabilitatea ca particula să ajungă în x venind din $x + x'$. Cu aceste notații $u^+(x, t)$ se scrie:

$$u^+(x,t) = (1 - d_1^+ \Delta t)\,[\alpha u^+(x - \Delta x, t - \Delta t) + \beta u^+(x + \Delta x, t - \Delta t)] + d_1^+ \Delta t \sum_{x'} \gamma_{x'}^+,\ u^+(x + x',\ t - \Delta t) \qquad (1)$$

În conformitate cu relația (1), o particulă care a intrat în x la momentul t a ajuns aici fie continuu

cu probabilitatea $1 - d_1^+\Delta t$, şi anume dinspre stînga cu probabilitatea α sau dinspre dreapta cu probabilitatea β, fie discontinuu, cu probabilitatea $d_1^+\Delta t$, în care caz ea vine din oricare dintre poziţiile $x + x'$ cu probabilitatea $\gamma_{x'}^+$.

În continuare se caută înlocuirea ecuaţiei funcţionale (1) cu o ecuaţie diferenţială. În acest scop se folosesc dezvoltările în serie de puteri:

$$u^+(x-\Delta x,t-\Delta t) = u^+(x,t-\Delta t) - \Delta x \cdot \frac{\Delta u^+(x,t-\Delta t)}{\Delta x} + \dots \quad (2)$$

$$u^+(x+\Delta x,t-\Delta t) = u^+(x,t-\Delta t) + \Delta x \cdot \frac{\Delta u^+(x,t-\Delta t)}{\Delta x} + \dots \quad (3)$$

Se ţine cont de faptul că:

$$\alpha + \beta = 1 \quad (4)$$

adică, în cadrul transferului continuu, deplasarea se face fie spre dreapta, fie spre stînga.

Dacă se folosesc relaţiile (2), (3) şi (4), relaţia (1) devine:

$$u^+(x,t) = (1 - d_1^+\Delta t)\left[u^+(x,t-\Delta t) + (\beta - \alpha)\frac{\Delta u^+(x,t-\Delta t)}{\Delta x}\right] + d_1^+\Delta t \sum_{x'} \gamma_{x'}^+ u^+(x+x',t-\Delta t) \quad (5)$$

De aici, prin desfacerea parantezelor, gruparea termenilor şi împărţirea la Δt se obţine:

$$\frac{u^+(x,t)-u^+(x,t-\Delta t)}{\Delta t} = (\beta-\alpha)\frac{\Delta x}{\Delta t}\cdot\frac{\Delta u^+(x,t-\Delta t)}{\Delta x} - d_1^+ u^+(x,t-\Delta t) + d_1^+ \sum_{x'} \gamma_{x'}^+ u^+(x+x',t-\Delta t) \quad (6)$$

Din (6), prin trecere la limită cînd Δt şi Δx tind către zero, rezultă ecuaţia:

$$\frac{\partial u^+(x,t)}{\partial t} = +v\frac{\partial u^+(x,t)}{\partial x} - d_1^+ u(x,t) + d_1^+ \sum_{x'} \gamma_{x'}^+ u^+(x+x',t) \quad (7)$$

unde s-a folosit notaţia:

$$v = \lim_{\Delta t\to 0}(\beta-\alpha)\frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (8)$$

Se observă că:

— în toţi termenii din ecuaţia (7) figurează limitele la stînga după timp, deoarece (7) este ecuaţia înainte a transferului;

— ecuaţia înainte caracterizează intrările particulelor într-o anumită poziţie, la un anumit moment;

— ecuaţia este greu de folosit, deoarece conţine termeni referitori la poziţia oarecare $x + x'$;

— mărimea v are semnificaţia unei viteze.

Ecuaţia înapoi

În cele ce urmează se va descrie modul în care valorile actuale ale mărimii fizice transferate determină valorile viitoare. Se obţine o ecuaţie analogă ecuaţiei (7), în care vor apărea limitele la dreapta după timp.

Fie $u^-(x,\tau)$ densitatea de probabilitate ca o particulă să părăsească poziţia x la momentul τ. Prin analogie cu paragraful precedent se scrie:

$$u^-(x,\tau) = (1 - d_1^-\Delta\tau)[\beta u^-(x-\Delta x,\tau+\Delta\tau) + \alpha u^-(x+\Delta x,\tau+\Delta\tau)] + d_1^-\Delta\tau\sum_{x'}\gamma_{x'}^- u^-(x+x',\tau+\Delta\tau) \quad (9)$$

În conformitate cu relaţia (9), particula care părăseşte poziţia x la momentul τ va avea fie o evoluţie continuă, cu probabilitatea $1-d_1^-\Delta\tau$, fie una discontinuă, cu probabilitatea $d_1\Delta\tau$. Dacă evoluţia este continuă particula se va deplasa spre stînga cu probabilitatea β, sau spre dreapta cu probabilitatea α, iar dacă este discontinuă, atunci particula va părăsi oricare dintre poziţiile $x + x'$ cu probabilitatea $\gamma_{x'}^-$.

Se utilizează dezvoltările în serie de puteri:

$$u^-(x-\Delta x,\tau+\Delta\tau) = u^-(x,\tau+\Delta\tau) - \Delta x\cdot\frac{\Delta u^-(x,\tau+\Delta\tau)}{\Delta x} + \cdots \quad (10)$$

$$u^-(x+\Delta x,\tau+\Delta\tau) = u^-(x,\tau+\Delta\tau) + \Delta x\cdot\frac{\Delta u^-(x,\tau+\Delta\tau)}{\Delta x} + \cdots \quad (11)$$

Prin înlocuirea relaţiilor (10), (11), (4) în (9) şi prin împărţire la $\Delta\tau$ se obţine:

$$\frac{u^-(x,\tau)-u^-(x,\tau+\Delta\tau)}{\Delta\tau} = -(\beta-\alpha)\frac{\Delta x}{\Delta\tau}\cdot\frac{\Delta u^-(x,\tau+\Delta\tau)}{\Delta x} - d_1^- u^-(x,\tau+\Delta\tau) + d_1^-\sum_{x'}\gamma_{x'}^- u^-(x+x',\tau+\Delta\tau) \quad (12)$$

De aici, prin trecere la limită cînd $\Delta\tau$ tinde către zero rezultă:

$$\frac{-\partial u^-(x,\tau)}{\partial\tau} = -v\frac{\partial u^-(x,\tau)}{\partial x} - d_1^- u^-(x,\tau) + d_1^-\sum_{x'}\gamma_{x'}^- u^-(x+x',\tau) \quad (13)$$

Ecuaţia (13), numită ecuaţia înapoi, caracterizează ieşirile din starea x la momentul τ.

În obţinerea celor două ecuaţii s-au limitat dezvoltările în serie la primii termeni diferenţiali şi de aceea componenta difuzivă a transferului a fost neglijată.

Interpretarea fizică a celor două ecuaţii

În relaţia (7) figurează timpul t de intrare în poziţia x, iar în relaţia (13) timpul de ieşire τ. Pentru a nu se lucra cu două valori diferite ale timpului se consideră că t şi τ se apropie, astfel încît $\tau - t \to 0$. În acest caz cele două ecuaţii vor caracteriza intrările şi, respectiv, ieşirile dintr-o aceeaşi stare la un acelaşi moment. Dacă $\tau - t \to 0$ în ecuaţiile (7) şi (13) apar limitele la stînga, respectiv la dreapta, în raport cu timpul t. După cum se vede în lucrare nu se consideră că aceste limite sînt neapărat egale aşa cum se face în teoria proceselor stohastice [4].

Pentru început vom considera că procesul de transfer este omogen în timp, adică mărimile $u^\pm$

depind numai de intervalul de timp τ—t. În acest caz, din [4] rezultă:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial t} \tag{14}$$

Omogenitatea temporală se realizează atunci cînd coeficienţii v, $d_1^{\pm}$, $\gamma_{x'}^{\pm}$ nu depind de timp [4].

O piedică în calea folosirii ecuaţiilor (7) şi (13) constă în faptul că sub semnul sumă figurează mărimi referitoare la poziţiile $x+x'$ suficient de diferite de x pentru a nu putea utiliza dezvoltări în serie. Aceşti termeni corespund transferului discontinuu. Evitarea acestei piedici se face prin utilizarea unor ipoteze fizice asupra mecanismului de realizare a discontinuităţilor în transfer. Aceste ipoteze, care se referă la legătura dintre transferul discontinuu şi cel continuu, constituie particularizări ale modelului general prezentat în lucrare la diversele transferuri întîlnite în practică.

În cele ce urmează se dau cîteva exemple de ipoteze fizice asupra discontinuităţilor:

1. Particulele care sosesc în x la momentul t venind prin salt sau discontinuitate din $x + x'$ se dizolvă sau se dispersează în curentul de fluid, iar la momentul ulterior $t+\Delta t$ se vor găsi în acest curent, care se deplasează cu viteza v în poziţia $x+\Delta x$ sau x—Δx. Din punct de vedere matematic, ipoteza se scrie:

$$\sum_{x'} \gamma_{x'}^{+} u^{+}(x + x', t - \Delta t) \sim u^{-}(x \pm \Delta x, t + \Delta t) \tag{15}$$

Deci, elementele de fluid care vin discontinuu din $x+x'$ se transformă în elemente care părăsesc poziţia x continuu.

2. O ipoteză similară cu cea de mai sus se poate face şi pentru ecuaţia înainte:

$$\sum_{x'} \gamma_{x'}^{+} u^{-}(x + x', t + \Delta t) \sim u^{+}(x \pm \Delta x, t - \Delta t) \tag{16}$$

Deci, particulele care la momentul $t + \Delta t$ vor părăsi discontinuu $x + x'$ provin dintre cele care erau dispersate în vecinătatea poziţiei x la momentul anterior t—Δt.

3. Particulele care sosesc discontinuu în poziţia x se dispersează în masa de fluid transformîndu-se în plecări continue ca şi la ipoteza 1, dar în acest proces de plecare continuă ele concurează cu particulele care au venit în x continuu. Aşadar:

$$\sum_{x'} \gamma_{x'}^{+} u^{+}(x + x', t - \Delta t) \sim$$

$$\sim [1 - u^{+}(x \pm \Delta x, t - \Delta t)] \cdot u^{-}(x \pm \Delta x, t + \Delta t) \tag{17}$$

Deci, probabilitatea venirilor discontinui este proporţională cu probabilitatea ca particulele să plece continuu, dar să nu provină din venirile continui în poziţia x.

Trebuie menţionat că este posibil ca numărul de particule care sosesc să difere de numărul de particule care părăsesc o anumită poziţie, ceea ce duce la termeni neliniari în ecuaţii.

Din cele menţionate rezultă că există o mare varietate de modele, atît liniare, cît şi neliniare, care se pot obţine prin cunoaşterea mecanismului fizic al fenomenelor de transfer.

După modul în care se efectuează măsurătorile experimentale pentru compararea teoriei cu practica interesează fie densitatea de probabilitate a venirilor u^{+}, fie cea a plecărilor u^{-}, fie diferenţa u^{+}—u^{-}, care reprezintă densitatea de probabilitate a unei anumite acumulări, fie alte mărimi determinabile din sistemul (7), (13).

Exemplul difuziunii turbulente

În cele ce urmează se aplică metoda de modelare cu două ecuaţii la fenomenul de difuziune turbulentă. Încercările de a se descrie difuziunea turbulentă cu ajutorul modelului lui Fick nu au dus la o concordanţă satisfăcătoare a teoriei cu experienţa [1, 2].

În această lucrare se consideră că difuziunea turbulentă poate fi descrisă de modelul (7), (13) la care se adaugă ipotezele fizice descrise de ecuaţiile (15), (16). Rezultă:

$$\frac{\partial u^{+}}{\partial t} = +v\frac{\partial u^{+}}{\partial x} - d_1^{+} u^{+} + \gamma_1^{+} u^{-} \tag{18}$$

$$\frac{\partial u^{-}}{\partial t} = -v\frac{\partial u^{-}}{\partial x} - d_1^{-} u^{-} + \gamma_1^{-} u^{+} \tag{19}$$

Prin eliminarea lui u^{+} sau a lui u^{-} între ecuaţiile (18) şi (19) rezultă:

$$\frac{\partial^2 u^{\pm}}{\partial t^2} - v^2\frac{\partial^2 u^{\pm}}{\partial x^2} + (d_1^{+} + d_1^{-})\frac{\partial u^{\pm}}{\partial t} -$$

$$- v(d_1^{-} - d_1^{+})\frac{\partial u^{\pm}}{\partial x} + (d_1^{+} d_1^{-} - \gamma_1^{+}\gamma_1^{-})u^{\pm} = 0 \tag{20}$$

Din punct de vedere practic interesează mărimea u^{+}—u^{-}, care reprezintă densitatea de probabilitate ca o particulă să ajungă la momentul t în x, dar să nu părăsească această poziţie, adică probabilitatea ca particula să se acumuleze în x. Se notează:

$$u^{+} - u^{-} = p \tag{21}$$

Deoarece u^{+} şi u^{-} satisfac aceeaşi relaţie (20) rezultă că:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - v^2\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + (d_1^{+} + d_1^{-})\frac{\partial p}{\partial t} - v(d_1^{-} - d_1^{+})\frac{\partial p}{\partial x} +$$

$$+ (d_1^{+} d_1^{-} - \gamma_1^{+}\gamma_1^{-})p = 0 \tag{22}$$

Ecuaţia (22) este de tip hiperbolic. Aşadar viteza de propagare a particulelor este finită şi egală cu v [3]. În cazul în care regimul este staţionar, adică derivatele după timp se anulează, se observă că mărimea p este periodică, dacă:

$$(d_1^{+} + d_1^{-})^2 < 4\gamma_1^{+}\gamma_1^{-} \tag{23}$$

Ecuaţia (22) este de tipul ecuaţiilor utilizate de Goldstein pentru studiul turbulenţei [1, 2].

În cazul turbulenţei izotrope rata discontinuităţilor este aceeaşi indiferent dacă particulele vin sau pleacă, adică:

$$d_1^{+} = d_1^{-} = d_1.$$

Să mai presupunem că:

$$d_1^{+} = \gamma_1^{-}; \qquad d_1^{-} = \gamma_1^{+} \tag{24}$$

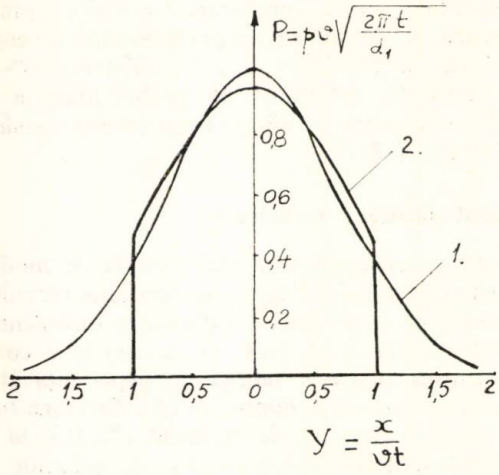


Fig. 1. Dependența mărimii P de Y:
1 — modelul cu o ecuație (29); *2* — modelul cu două ecuații (26).

adică rata plecărilor (respectiv a venirilor) este aceeași indiferent de faptul că ele provin din evoluția continuă sau discontinuă.

Cu condiția inițială:

$$p(o, x) = \delta(x) \tag{25}$$

unde $\delta(x)$ este funcția lui Dirac, ecuația (22) are soluția [1]:

$$p(x, t) = e^{-d_1 t}\left[\frac{d_1}{2v} I_0\left(d_1 t\sqrt{1-\frac{x^2}{v^2t^2}}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{1-\frac{x^2}{v^2t^2}}} I_1\left(d_1 t\sqrt{1-\frac{x^2}{v^2t^2}}\right)\right] \tag{26}$$

unde I_0 și I_1 sînt funcții Bessel de argument imaginar.

Dacă în modelul (22) cu condiția (24) se consideră că, la viteze foarte mari, rata discontinuităților crește, astfel încît să fie adevărată relația:

$$\lim_{d_1,\, v\to\infty} \frac{v^2}{2d_1} = D \tag{27}$$

se obține din (22):

$$\frac{\partial p}{\partial t} - D\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \tag{28}$$

Acesta reprezintă modelul parabolic al difuziunii datorat lui Fick. D este coeficientul de difuziune turbulentă.

Soluția ecuației (28) cu condiția inițială (25) este [4]:

$$p(x, t) = \sqrt{\frac{d_1}{2v^2t}}\, e^{-\frac{d_1 x^2}{2v^2 t}} \tag{29}$$

În figura 1 sînt prezentate valorile comparative ale soluțiilor (26) și (29) calculate în cazul în care $d_1 t = 2$. Se observă că în timp ce modelul parabolic are valori nenule pentru orice $Y = \frac{x}{vt}$, modelul cu două ecuații se caracterizează prin apariția unui prag la $Y = 1$, adică la $x = vt$. Acest efect se datorește vitezei finite de propagare a particulelor transportoare.

Cele două soluții diferă mai ales la timpi mici în comparație cu d_1^-, deci în conformitate cu (27) diferențele dintre cele două modele sînt mai mari în cazul coeficienților de difuziune turbulentă mari.

Concluzii

Modelarea fenomenelor de transport cu ajutorul a două ecuații, față de modelarea cu ecuații parabolice, are următoarele avantaje:

— răspunde natural la unele carențe ale modelelor parabolice semnalate în partea introductivă a lucrării;

— se bazează într-o măsură mai mare pe interpretarea fizică a fenomenelor;

— prin combinarea celor două ecuații se poate obține o gamă largă de soluții verificabile experimental.

Notații

$u^{\pm}(x, t)$ — densitatea de probabilitate a intrărilor (ieșirilor) în poziția x la momentul t;

$d_1^{\pm}\,\Delta t$ — probabilitatea intrărilor (ieșirilor) prin salt sau discontinuitate în intervalul de timp t, $t + \Delta t$;

$d_1^{\pm}$ — frecvența discontinuităților de intrare (ieșire);

$\gamma_1^{\pm}$ — frecvența transformării intrărilor (ieșirilor) în ieșiri (intrări);

v — viteză;

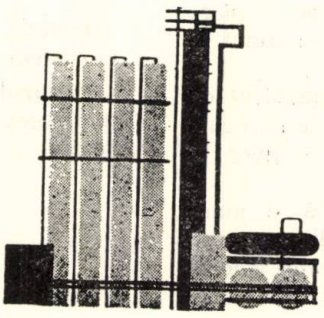
a — coeficient de difuziune;

p — densitatea de probabilitate a acumulărilor în poziția x la momentul t;

D — coeficient de dispersie.

Bibliografie

1. Monin, A. S., Iaglom, A. M. Statisticeskaia gidromehanika, Moskva, 1965.
2. Gheorghiță, St. I. Teoria stratului-limită și turbulența, Universitatea București, 1973.
3. Kac, M. Nescoliko veroiatnostnih zadaci fiziki i matematiki, Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1967.
4. Iosifescu, M., Tăutu, P. Stochastic Processes and Applications in Biology and Medicine, Berlin, 1973.
5. Iordache, O., Bratu, Em. A. Rev. Chim. nr. 2, 1975, p. 178.
6. Sneddon, I. N. Elements of Partial Differential Equations, New York, 1957.



MARIAN R. CATANĂ
VICTOR LAIBER

Controlul prin model matematic al unui schimbător de căldură

D.C.621.565.934

A difficult heat-exchange problem, concerning the cooling of a compressed ethylene-polyethylene flow from a high pressure polymerization vessel is discussed. The dynamics of the process has required the implementation of a feedforward computer control, rather than a conventional feedback one. In order to perform this, the variables were defined as target, controlled and uncontrolled (computed or measured) variables and an incremental control equation was developed for a supervisory (S.P.C.) or D.D.C. control of the water flow rate. More than that, taking into account that absolute heat transmission coefficients are not significant in estimating the actual exchange efficiency, a related factor, φ, was defined and explained. The program, called MODRA, was written in FORTRAN IV, required about 4 Kwords and 10 seconds and was simulated in off-line mode on an IBM-1800.

Abordarea problemelor de cercetare, proiectare şi reglare în domeniul tehnologiilor chimice cu ajutorul tehnicii de calcul electronic a devenit de mai mulţi ani o trăsătură caracteristică a metodologiilor de lucru, iar eficienţa ei este astăzi indiscutabilă. Metodele matematice numerice au permis cercetătorilor rezolvarea ecuaţiilor de curgere, de transfer termic şi de masă, sugerînd formele constructive optime ale unor schimbătoare de căldură în scopul maximizării coeficienţilor de transfer termic. Tehnici clasice de optimizare au permis încă din faza de proiectare dimensionarea optimă a acestor tipuri de utilaje, urmărind, de pildă, minimizarea suprafeţei de transfer şi, implicit, a greutăţii şi costurilor unor schimbătoare de căldură sau uniformizarea suprafeţelor unei baterii de schimbătoare în vederea minimizării preţului ei prin standardizarea echipamentelor.

Mai dificile însă au fost problemele de reglare efectivă a proceselor de transfer termic, şi în acest domeniu, odată cu apariţia calculatoarelor electronice de proces, s-au realizat progrese semnificative prin modificarea însăşi a principiilor de reglare. Noutatea a constat în utilizarea modelelor teoretice de bilanţ termic pentru menţinerea la un nivel impus a parametrilor reglaţi.

Această „reglare numerică" prezintă evident performanţe superioare „reglării analogice", devenită clasică, convenţională.

În lucrare s-a ales ca exemplu un schimbător de căldură tip ţeavă în ţeavă, utilizat pentru răcirea cu apă presurizată a unui amestec de etilenă şi polietilenă rezultat dintr-un reactor de polimerizare a etilenei la presiune înaltă. S-a ales acest utilaj, deoarece el prezintă unele aspecte tehnologice şi de reglare mai deosebite, care au justificat studiul perfecţionării funcţionării sale. De asemenea, într-un timp foarte scurt mai multe schimbătoare de acest tip vor fi reglate cu ajutorul unui calculator de proces care va controla întreaga instalaţie industrială.

1. Aspecte tehnologice

Procedeul de polimerizare la presiune înaltă decurge în condiţii extreme de temperatură şi presiune, motiv pentru care doar un număr mic de parametri pot fi direct măsuraţi şi chiar şi aceştia cu o precizie destul de variabilă. Dimensionarea tehnologică a unui schimbător de acest tip a fost făcută iniţial în aşa fel, încît s-a ţinut cont de un domeniu foarte larg al gradientului de temperatură pe fluxul de produs (între 10 şi 40°C), impus de necesitatea fabricării unor sorturi diferite de polimeri, cu regimuri diferite ale reactorului din amonte. Deci, practic, niciodată nu ar fi utilizată întreaga suprafaţă de transfer, în cazul în care coeficientul de transfer termic teoretic luat în calcul s-ar menţine constant. Aici, intervine însă, o nouă problemă tehnologică, cea a compoziţiei fluxului principal. Odată cu creşterile de conversie în reactor, creşte fracţia de polimer în amestecul de reacţie, mărind viscozitatea acestuia foarte mult şi favorizînd depunerile de polimer pe pereţii reci ai ţevii interioare. Mai mult decît atît, în urma detentei amestecului de reacţie de la circa 1 500 la circa 300 at (regimul de lucru al schimbătorului de căldură), are loc o încălzire datorită efectului negativ Joule-Thomson, pînă la o temperatură nemăsurată direct, care condiţionează, în funcţie de distribuţia maselor moleculare în polimer, fracţiunea de polimer cu masă moleculară mică, vaporizată în condiţiile respective. De asemenea, la temperaturi mari după detentă, adică la intrarea în răcitor şi chiar şi în acesta, pot avea loc postreacţii de polimerizare, cu efect deteriorativ asupra proprietăţilor fizice şi mecanice ale acestuia. Ţinînd cont de importanţa temperaturii de intrare a polimerului în răcitor, aceasta se determină de către un alt program de calcul [1], al efectului Joule-Thomson asupra amestecului de etilenă-polietilenă, deci pentru reglarea răcitorului ea este o variabilă cunoscută.

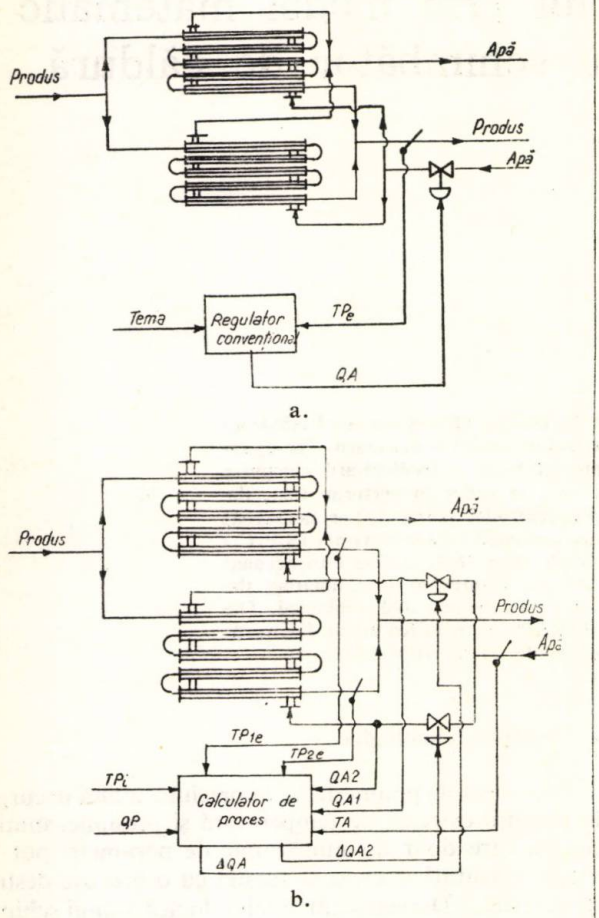


Fig. 1. Schema de reglare a unui schimbător de căldură: *a* — reglare convențională cu reacție; *b* — reglare predictivă cu calculator de proces:

2. Aspecte de reglare

Probleme de reglare mai dificile apar în urma a două caracteristici ale procesului tehnologic: timpul scurt de staționare a produsului în răcitor (circa 7 s) și frecvența de variație a unor mărimi necontrolate, măsurabile sau nemăsurabile, adică, într-un cuvînt: dinamica ridicată a procesului. De asemenea, elementele de reglare pe debitele de apă au trebuit să fie proiectate inițial în așa fel, încît să permită reglarea unor debite foarte diferite de apă, corespunzătoare variațiilor mari de gradiente de temperatură impuse de rețetele de fabricație pentru sorturi diferite de polietilenă. Fiind dimensionate pentru sarcini maxime, la solicitările minimale elementele de execuție lucrează în porțiunea inferioară a curbei de reglare (fig. 1 a).

Pentru a permite o reglare mai eficientă și din aceste puncte de vedere, s-au modificat unele circuite de apă de răcire pentru a permite reglarea individuală a debitelor de apă în cele două serpentine în domenii optimale, în funcție de temperaturile de ieșire individuale din fiecare serpentină. În acest caz, pentru a nu complica și suplimenta buclele de reglare, s-a proiectat un sistem de reglare direct prin calculator a ambelor circuite de apă, pentru fiecare schimbător de căldură (fig. 1 b).

Aspectele de reglare noi sînt, însă, mult mai profunde, deoarece s-a urmărit înlocuirea sistemului clasic de reglare cu reacție („feedback") printr-un sistem numeric de reglare predictivă („feedforward"), posibil evident doar printr-un model matematic cu ajutorul unui sistem de calcul în timp real [2]. Sistemul de reglare cu reacție acționează asupra debitului de apă doar pentru a compensa abaterile temperaturii de ieșire a polimerului de la valoarea impusă prin tema regulatorului, în scopul compensării efectelor neidentificate după ce acestea s-au produs. În cazul reglării predictive, prin măsurarea sau calculul continuu al tuturor perturbațiilor externe ale procesului și prin interpretarea variațiilor acestora, prin model matematic, se calculează modificarea necesară a debitului apei de răcire pentru a se menține temperatura polimerului de ieșire la valoarea impusă prin temă, prin compensarea anticipată a efectelor perturbațiilor.

3. Modelul matematic

Se propune un model matematic analitic, bazat pe ecuațiile de bilanț termic care descriu funcționarea răcitorului în regim staționar.

a. *Ecuațiile de bilanț termic*

În figura 1 este ilustrată schema răcitorului. Ecuațiile de bilanț termic pentru prima serpentină sînt:

$$QP1 \cdot CP \cdot (TP_i - TPl_e) - \\ - K1 \cdot S \cdot \frac{(TPl_e - TA_i) - (TP_i - TAl_e)}{2{,}303 \cdot \log \cdot \dfrac{TPl_e - TA_i}{TP_i - TAl_e}} = 0 \qquad (1)$$

$$QA1 \cdot CA \cdot (TA_i - TAl_e) + \\ + K1 \cdot S \cdot \frac{(TPl_e - TA_i) - (TP_i - TAl_e)}{2{,}303 \log \cdot \dfrac{TPl_e - TA_i}{TP_i - TAl_e}} = 0 \qquad (2)$$

Ecuațiile (1) și (2) formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute. Necunoscutele sistemului sînt $K1$ și TAl_e.

Coeficientul de transfer termic teoretic s-a calculat cu formula:

$$KT = \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_{PE_c}} + \dfrac{1}{\alpha_{A_c}} + \dfrac{\delta_p}{\lambda_p} + \dfrac{\delta_{PE}}{\lambda_{PE}}}$$

$$\alpha_{PE_c} = \alpha_{PE}\left(1 + 1{,}77 \cdot \frac{D_i}{R_c}\right)$$

$$\alpha_{A_c} = \alpha_A\left(1 + 1{,}77 \cdot \frac{D_e}{R_c}\right)$$

iar α_{PE}, α_A se calculează cu formulele [3]:

$$\alpha_{PE} = 0{,}024 \cdot \frac{(w_{PE} \cdot \rho_{PE})^{0.8} \cdot \lambda_{PE}^{0,7} \cdot CP^{0,3}}{D_i^{0,2} \cdot \eta^{0,5}} \cdot \left(\frac{D_i}{l}\right)^{0,054},$$

$$\alpha_A = 1755\,(1 + 0{,}015\, t_{mc}) \cdot \frac{W_A^{0,87}}{D_e^{0,13}}$$

Pentru calculul densității, a conductivității termice, a căldurii specifice și a viscozității amestecului de etilenă-polietilenă s-au utilizat formule de regresie elaborate într-o lucrare anterioară [4].

Evident, valorile utilizate sînt diferite pe cele două serpentine, dar pentru simplitate s-a renunțat la indexare.

b. *Variabilele procesului de transfer termic*

Ținînd cont de dotarea reală a schimbătorului de căldură cu aparate de măsură și de necesitățile tehnologice ale unui sistem de reglare îmbunătățit, programul de reglare s-a conceput pornind de la următoarea clasificare a variabilelor:

— variabile-obiectiv (temperaturile amestecului etilenă-polietilenă la ieșirea din cele două serpentine, $TP1_e$ și $TP2_e$).

— variabile reglate (debitele de apă de răcire spre cele două serpentine, $QA1$ și $QA2$).

— variabile perturbatoare externe:

— măsurate (temperatura apei de răcire la intrarea în răcitor, TA_i);

— calculate (debitul amestecului de reacție prin fiecare serpentină $QP/2$, temperatura de intrare în răcitor a amestecului de reacție, TP_i).

— variabilă perturbatoare internă:

— calculată (factorul de eficiență a transferului termic, φ).

Trebuie subliniat faptul că valorile curente ale perturbațiilor externe calculate rezultă din modelele subsistemelor de reacție și de detentă, rezolvate și ele în timp real de către același calculator de proces, și deci practic sînt disponibile modelului de reglare a schimbătorului de căldură, ca orice valoare măsurată direct.

c. *Ecuația de reglare*

Expresia matematică a conceptului de reglare predictivă menționat anterior se poate deduce în continuare. Din ecuația (1) și (2) se obține:

$$QA1 \cdot CA \cdot (TAl_e - TA_i) - QP1 \cdot CP\,(TP_i - TPl_e) = 0 \qquad (3)$$

sau:

$$F = QP1 \cdot CP \cdot TPl_e + QA1 \cdot CA \cdot TAl_e - QA1 \cdot CA \cdot TA_i - QP1 \cdot CP \cdot TP_i = 0 \qquad (4)$$

Ecuația (4) conține cinci necunoscute care se notează cu x_1, x_2, x_3, x_4, x_5;

$$x_1 = QP1,\ x_2 = TPl_e,\ x_3 = QA1,\ x_4 = TA_i,\ x_5 = TP_i. \qquad (5)$$

Ecuația (4) devine:

$$F = x_1 \cdot x_2 \cdot CP + x_3 \cdot CA \cdot TAl_e \cdot - x_3 \cdot x_4 \cdot CA - x_1 \cdot x_5 \cdot CP = 0 \qquad (6)$$

Pentru stabilirea ecuației de reglare se va calcula diferențiala totală a funcției F: $dF = 0$. Derivatele parțiale ale funcției F vor fi:

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = x_2 \cdot CP - x_5 \cdot CP = (x_2 - x_5)\,CP \cdot$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_2} = x_1 \cdot CP$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_3} = CA \cdot TAl_e - x_4 \cdot CA = CA\,(TA1_e - x_4) \qquad (7)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_4} = -\,CA \cdot x_3$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_5} = -\,CP \cdot x_1$$

Astfel:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1}\,dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2}\,dx_2 + \frac{\partial F}{\partial x_3}\,dx_3 + \frac{\partial F}{\partial x_4}\,dx_4 + \frac{\partial F}{\partial x_5}\,dx_5 = 0, \qquad (8)$$

sau introducînd relațiile (7) în ecuația (8), aceasta devine:

$$CP \cdot (x_2 - x_5)\,dx_1 + CP \cdot x_1 \cdot dx_2 + CA\,(TAl_e - x_4) \cdot dx_3 - CA \cdot x_3 \cdot dx_4 - CP \cdot x_1\,dx_5 = 0 \qquad (9)$$

Se trece la diferențe finite și avînd în vedere notațiile (5) se obține pentru ecuația (9) următoarea expresie:

$$CP \cdot \left(TPl_e - TP_i^*\right) \cdot \Delta QP1 + CP \cdot QP1^* \cdot \Delta TPl_e + CA\left(TAl_e - TA_i^*\right) \cdot \Delta QA1 - CA \cdot QA1 \cdot \Delta TA_i - CP \cdot QP1^* \cdot \Delta TP_i = 0 \qquad (10)$$

unde:

$$\Delta QP1 = QP1^* - QP1$$

$$\Delta TPl_e = TPl_e - TPl_e^*,$$

$$\Delta QA1 = QA \text{ nou} - QA \text{ vechi},$$

$$\Delta TA_i = TA_i^* - TA_i,$$

$$\Delta TP_i = TP_i^* - TP_i$$

Variabila-obiectiv este temperatura produsului la ieșirea din serpentină TPl_e, variabila manipulată este debitul agentului de răcire $QA1$, iar celelalte fiind variabile perturbatoare în sistem.

Ecuația (10) reprezintă „ecuația de reglare" a răcitorului și se poate interpreta în felul următor: suma produșilor dintre abaterile variabilelor și coeficienți este nulă.

Interesează modificarea impusă variabilei manipulate, $\Delta QA1$, care se va explicita din ecuația (10)

şi care reprezintă corecţia ce se aplică valorii curente a debitului de agent de răcire $QA1$:

$$\Delta QA1 = \frac{CP}{CA} \cdot \frac{TP_i^* - TPl_e}{TAl_e - TAl_i^*} \Delta QP1 + \frac{CP}{CA} \cdot \frac{QP1^*}{TAl_e - TA_i^*} \cdot \Delta TP_i + \frac{QA1}{TAl_e - TA_i^*} \cdot \Delta TA_i - \frac{CP}{CA} \cdot \frac{QP1^*}{TAl_e - TA_i^*} \cdot \Delta TPl_e \quad (11)$$

Noua valoare a debitului de agent de răcire va fi:

$$QA1 \text{ nou} = QA1 \text{ vechi} + \Delta QA1$$

Eucaţia (11) reprezintă ecuaţia pe baza căreia se realizează reglarea răcitorului, adică ea reprezintă forma explicită a ecuaţiei de reglare (10).

Pentru serpentina 2 se poate scrie o ecuaţie de formă similară.

d. *Controlul eficienţei transferului termic*

În tehnologia specifică sintezei polimerilor, dar nu numai în acest caz, natura produselor poate duce la o depunere avansată de substanţe aderente solidificate sau foarte vîscoase, în majoritate cu proprietăţi termoizolante, pe pereţii interiori ai ţevilor răcitoarelor. Acest efect de murdărire este cert, însă greu estimabil, motiv pentru care nu se poate urmări eficient starea utilajului, şi uneori nici nu se pot preveni din timp înfundările complete, care pot duce la oprirea unor întregi linii de fabricaţie. De obicei, scăderea eficienţei transferului termic se observă doar atunci cînd temperatura produsului la ieşire nu se mai poate menţine nici cu debitul maxim disponibil de agent de răcire. Astfel de abateri de la regimul impus se pot datora însă şi creşterii temperaturii agentului de răcire (de obicei necontrolat), şi nu neapărat depunerilor pe ţevi. Pe de altă parte, o disponibilitate mare de agent de răcire cu caracteristici temporar îmbunătăţite poate masca murdărirea ţevilor (coeficientul de transfer creşte, deoarece efectul creşterii vitezelor liniare este mai pronunţat decît cel al temperaturilor).

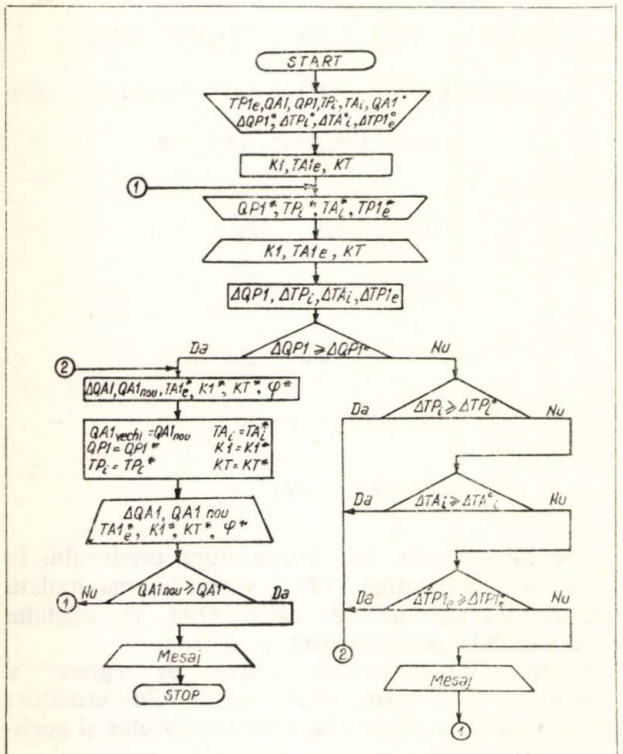


Fig. 2. Schema logică a programului de reglare MODRA:

Din aceste motive, ca şi din altele, se impune ca tehnologul să dispună de o bază obiectivă pe care să-şi fundamenteze decizii eficiente.

Urmărirea permanentă, în timp, a coeficientului de transfer termic nu conţine informaţii semnificative despre proces. De pildă, la acelaşi gradient de temperatură, o depunere de polimer se compensează-automat prin mărirea debitului de apă. Această creştere însă se va concretiza aparent uneori chiar şi în creşterea coeficientului de transfer termic global, ceea ce evident nu înseamnă că procesul de transfer s-a ameliorat.

Dacă mărimile care intră în calculul coeficientului global teoretic de transfer termic KT se calculează la temperatura medie a fluxurilor de produs şi de agent de răcire, el va depinde semnificativ doar de viteza liniară a fluxului cu conductivitate termică mai mică, deci, practic, de debitul de etilenă-polietilenă.

Din diverse cazuri simulate a rezultat că valorile lui $K1$ şi KT variază în sensuri şi cu mărimi diferite, astfel că nu se pot trage concluzii din analiza valorilor absolute ale acestora. Din corelarea datelor simulate a rezultat, însă, că variaţiile relative ale celor doi coeficienţi faţă de valorile anterioare conţin informaţii semnificative privind eficienţa transferului. Se propune utilizarea unui factor de eficienţă a transferului termic, φ, definit astfel:

$$\varphi = \frac{K1^* - K1}{KT^* - KT} \gtrless 0$$

Fiind un parametru relativ, valoarea sa calculată pentru un interval de timp în care nu au avut loc nici un fel de modificări ale regimului tehnologic va fi zero şi nu va avea semnificaţie fizică. În schimb, simulările au demonstrat că:

— valoarea lui φ este pozitivă pentru cazurile în care prin reglare s-a reuşit menţinerea gradientului de temperatură pentru polimer, chiar dacă a crescut debitul şi / sau temperatura de intrare a acestuia sau temperatura de intrare a apei de răcire. Valoarea lui φ creşte cu cît efectul perturbaţiilor (anulat prin reglare) a fost mai pronunţat;

— valoarea lui φ este negativă pentru cazurile în care creşte temperatura de ieşire a polimerului, independent de variaţia unor perturbaţii externe (creşterea temperaturii de intrare a apei sau a debitului şi a temperaturii de intrare a polimerului).

e. *Programul de reglare*

Programul de reglare se numeşte MODRA şi a fost întocmit în aşa fel încît să fie uşor adaptabil oricărui sistem de programe orientat spre proces. Programul, scris în FORTRAN IV, a fost rulat şi

testat pe un calculator de proces IBM 1800 în regim nonproces, ocupă circa 4*K* (inclusiv instrucțiunile de citire/scriere) și o rulare durează circa 10 s.

Programul este astfel conceput încît permite reglarea prin calculator, atît în regim de „buclă deschisă", cît și de „buclă închisă", a ambelor serpentine ale răcitorului; de aceea, variabilele programului sînt indexate. Schema logică este redată în figura 2.

La început se calculează regimul inițial de funcționare a răcitorului, inclusiv coeficienții de transfer termic real și teoretic.

Apoi se citesc datele noului regim: valorile variabilelor perturbatoare și ale variabilei obiectiv se calculează abaterile acestora de la valorile regimului inițial și se testează pe rînd dacă acestea sînt mai mari decît abaterile permise. Dacă nici o abatere permisă nu este depășită, atunci programul se reia de la început, și o nouă cartelă cu datele unui nou regim de funcționare este citită și calculul reîncepe. Dacă una sau mai multe abateri permise sînt depășite, se calculează coeficientul de transfer termic real și teoretic pentru noul regim și se trece la calculul coeficienților ecuației de reglare și la rezolvarea ecuației de reglare. Se calculează astfel abaterea variabilei manipulate care se adaugă la valoarea ei veche, obținîndu-se debitul de agent de răcire necesar menținerii temperaturii polimerului la ieșire la valoarea precisă. La sfîrșitul programului se compară valoarea debitului agentului de răcire cu debitul maxim posibil și dacă acesta este mai mare se emite mesaj ce comunică acest lucru, iar dacă nu, programul continuă cu simularea unui nou regim de funcționare, cu o nouă cartelă citită. La sfîrșitul prelucrării fiecărui set de date simulate se calculează eficiența φ, față de regimul anterior.

Prin reactualizările de la sfîrșitul prelucrării unui set de date, valorile regimului actual devin valori de referință pentru următorul set de date.

Frecvența de apelare a programului în regim de proces se stabilește în funcție de dinamica procesului și de încărcarea calculatorului. În acest regim de lucru, programul poate fi apelat de un „timer" (ceas în timp real) sau la sfîrșitul unei prelucrări se pot introduce instrucțiuni de tipul „WAITE(X)" (cu semnificația „așteaptă X unități de timp"). Valorile eficienței se pot memora la intervale fixe în fișiere istorice pe discul calculatorului, de unde se pot apoi solicita la cerere diagrame de evoluție sau tendință, din care, după o exploatare mai îndelungată a programului, se pot stabili valorile critice ale lui φ, la care se impune oprirea și curățirea răcitorului.

4. Exemple de calcul

Toate calculele se referă la o singură serpentină.

Perturbația produsă de creșterea temperaturii de intrare a polimerului ar duce la creșterea temperaturii de ieșire a apei (efect care nu se produce în reglarea predictivă), care este prevenită prin mărirea controlată a debitului de apă. Coeficienții de transfer cresc, deși în proporții diferite, în timp ce φ este pozitiv și a crescut, deoarece transferul termic este într-adevăr mai eficient dacă se reușește menținerea temperaturii de ieșire la un gradient crescut pe fluxul de polimer. Prima valoare a lui φ nu are semnificație fizică pentru situația dată, deoarece se referă evident la evoluția coeficienților de transfer pentru variația perturbațiilor dintr-o situație anterioară, cînd regimul inițial a fost cel reglat.

Mărirea debitului de apă anulează perturbațiile care s-ar produce prin creșterea temperaturii de intrare a apei de răcire. Se observă formal o creștere a coeficienților de transfer, deși nu s-a îmbunătățit eficiența transferului raportată la situația anterioară, ci aceasta s-a înrăutățit, efect pus în evidență prin scăderea lui φ. Observațiile referitoare la φ în regimul inițial de la exemplul I sînt valabile în toate cazurile.

Tabelul 1

EXEMPLUL I

Simbol parametru	U/M	Regim inițial	Regim perturbat	Regim reglat
$QP1$	kg/h	7200,00	7200,00	7200,00
TP_i	°C	290,00	291,00	291,00
TPl_e	°C	282,50	282,50	282,50
TA_i	°C	90,00	90,00	90,00
TAl_e	°C	99,76	101,07	99,76
$QA1$	kg/h	4000,00	4000,00	4533,52
$K1$	kcal/m²h·grd.	33,29		37,65
KT	kcal/m²h·grd.	46,54		46,61
φ	—	1,62		60,98

Tabelul 2

EXEMPLUL II

Simbol parametru	U/M	Regim inițial	Regim perturbat	Regim reglat
$QP1$	kg/h	7200,00	7200,00	7200,00
TP_i	°C	290,00	290,00	290,00
TPl_e	°C	282,50	282,50	282,50
TA_i	°C	90,00	91,00	91,00
TAl_e	°C	99,76	100,76	99,76
$QA1$	kg/h	4000,00	4000,00	4456,36
$K1$	kcal/m².h·grd.	33,29		33,38
KT	kcal/m².h·grd.	46,54		46,59
φ	—	3,29		1,61

Tabelul 3

EXEMPLUL III

Simbol parametru	U/M	Regim inițial	Regim perturbat	Regim reglat
$QP1$	kg/h	7200,00	7200,00	7200,00
TP_i	°C	290,00	290,00	290,00
TPl_e	°C	282,50	283,50	282,50
TA_i	°C	90,00	90,00	90,00
TAl_e	°C	99,76	98,46	98,62
$QA1$	kg/h	4000,00	4000,00	4533,74
$K1$	kcal/m²·h.grd.	33,29		33,19
KT	kcal/m²·h.grd.	46,54		46,60
φ	—	61,03		−1,71

În absența oricăror perturbații exterioare, temperatura de ieșire a polimerului a crescut, ducînd la reducerea temperaturii de ieșire a apei. TPl_e fiind o variabilă-scop, care se impune a fi menținută la 282,5°C, debitul de apă va fi mărit pentru a se mări coeficientul de transfer teoretic, însă apa care va prelua aceeași cantitate de căldură își va menține o temperatură mai mică la ieșire, ceea ce va face ca să scadă $K1$. Variația formală calitativ diferită se va datora exclusiv murdăririi țevilor în interior, fenomen pus în evidență de valoarea negativă a factorului de eficiență φ. Este semnificativ faptul că, dacă prin mărirea debitului nu se reduce TPl_e la 282,50°C și la următoarele prelucrări se constată din nou creșteri ale acesteia față de valoarea de referință, simulările au confirmat că paralel cu aceste creșteri datorate înfundării, debitul de apă va fi mărit în continuare pînă la limita regulatorului, gradientul de temperatură pe apă va scădea evident, iar dincolo de această limită temperatura de ieșire a polimerului nu va mai putea fi controlată, impunîndu-se oprirea și curățirea țevilor. Valoarea negativă a lui φ crește pînă la o valoare minimă.

5. Concluzii

Programul de reglare în timp real, pe bază de model matematic, a unui schimbător de căldură a fost elaborat pentru aplicațiile tipice, la care modelele teoretice ale unor utilaje se impun a fi adaptate cerințelor de reglare numerică. Caracterul de exploatare în timp real și definirea specifică a variabilelor deosebesc principial acest tip de model de cele utilizate pentru proiectarea, simularea sau verificarea acestor utilaje. Procedeul de deducere a ecuației de reglare prin incremenți este general și are o aplicabilitate foarte largă în rezolvarea celor mai diverse probleme de reglare a utilajelor din industria chimică. Reglării predictive a parametrilor — temă prin calculator i se asociază și numeroase avantaje legate de calculul în timp real al unor indici de eficiență și funcționalitate, care pot pune la îndemîna tehnologilor criterii decizionale superioare, necesare în conducerea proceselor la o înaltă eficiență economică.

Simboluri

CA — căldura specifică a apei, kcal/kg · grd.
CP — căldura specifică a produsului, kcal/kg. grd.
D_i — diametrul interior al țevii interioare, m
D_e — diametrul echivalent al secțiunii de curgere a apei, m
$K1$ — coeficient de transfer termic real pentru serpentina 1, kcal/m².h.grd.
KT — coeficient de transfer termic teoretic, kcal/m².h.grd.
l — lungimea serpentinei, m
$QA1$ — debit gravimetric de apă pe serpentina 1, kg/h
$QP1$ — debit gravimetric de produs pe serpentina 1, kg/h
R_c — raza de curbură a serpentinelor, m
S — suprafața de transfer termic, m²
TA — temperatura apei, °C
TP — temperatura produsului, °C
W — viteza liniară de curgere, m/s
α — coeficient parțial de transmitere a căldurii, kcal/m². h. grd.
Δ — abatere
δ_p — grosimea peretelui de transfer, m
δ_{PE} — grosimea stratului-limită de polimer, m
φ — eficiența transferului termic
η — viscozitatea dinamică, kg/m.s
λ — conductivitate termică, kcal/m.h.grd.
ρ — greutatea specifică, kg/m³

Indici superiori

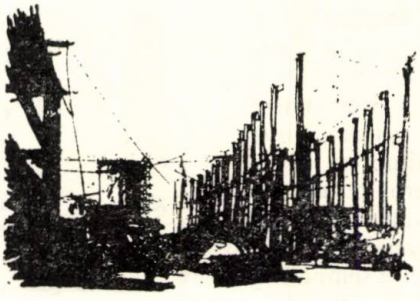
$*$ — referitor la noul regim de lucru
$^\circ$ — referitor la valori permise sau impuse

Indici inferiori

A — referitor la apă
c — referitor la corecția pentru curburi
e — referitor la ieșirea din serpentină
i — referitor la intrarea în serpentină
m — referitor la valoarea medie
PE — referitor la produs (amestec polietilenă-etilenă)
p — referitor la perete

Bibliografie

1. Laiber, V., Alergus, L., David, D. și Săndulescu, D. Rev. Roum. Chim. 20, nr. 11—12, 1975, p. 1479—1490.
2. Laiber, V. „Elaborarea programelor de aplicații" Academia Ștefan Gheorghiu — București, 1975 — suport de curs.
3. Bratu, E. A. Operații și utilaje în industria chimică, II, Ed. tehnică, București, 1970, ediția a II-a, p. 56.
4. Laiber, V., Săndulescu, D. Lucrare prezentată la „Primul microsimpozion de chimie macromoleculară" Iași — 14—15.11.1975.



GHEORGHE IORDACHE
GHEORGHE ENE

Asupra calculului puterii de acţionare la centrifugele cu melc

D.C. 66.067.53

The power calculus in the centrifuges with discharge through the worm is far from being elucidated firstly because of the difficulties met with in estimating the energy consumption required for the discharge of the sediment which is in fact the main power consumer in this type of centrifuge. A relation for component of the power consumption in this equipment has been established. Five centrifuges of different sizes have been studied for exemplification purposes. The deviations from the engine power as shown in the catalogue do not exceed 10%. It is concluded that the relation can be successfully used for designing such equipment.

În ultimul timp, centrifugele cu melc, în special cele orizontale, au revenit în atenţia constructorilor de utilaje datorită folosirii lor şi în alte domenii, decît cele cunoscute. Utilizate iniţial în industria cărbunelui şi alimentară, centrifugele cu melc s-au dovedit utile şi în industria chimică, iar recent în domeniul prevenirii poluării mediului.

Indicatorii tehnico-economici ai acestui tip de centrifugă cu descărcare continuă sînt superiori celor ai altor tipuri (centrifuga cu descărcare prin cuţit şi prin pulsaţii), ceea ce compensează faptul că sub aspect constructiv centrifuga cu melc este relativ complicată [1, 2].

Sub aspect funcţional acest tip de centrifugă a fost mai puţin studiat, iar relaţiile existente nu dau încă rezultate care să ducă la o bună concordanţă cu practica. Consumul de putere pentru acţionare este unul dintre aceşti parametri.

Expresia generală a consumului de energie la centrifuge

Relaţia generală, ce exprimă consumul de putere în centrifugele cu descărcare mecanică, este:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \qquad (1)$$

unde:

N_1 este puterea consumată pentru accelerarea suspensiei;

N_2 — puterea consumată pentru învingerea frecărilor în lagăre;

N_3 — puterea consumată pentru învingerea frecărilor cu aerul;

N_4 — puterea consumată pentru descărcarea sedimentului.

Dacă pentru primii trei termeni expresiile de calcul sînt, în general, bine stabilite [1—4], pentru ultimul termen s-au întîmpinat unele greutăţi în încercările de obţinere a unei relaţii de calcul care să fie în bună concordanţă cu practica.

Una dintre încercările cunoscute [3] a dus la o expresie care depinde de debitul de sediment realizat de centrifugă. Această mărime este dificil de stabilit cu exactitate, încă din perioada de proiectare a centrifugei, ceea ce face ca relaţia respectivă să aibă o aplicaţie restrînsă, iar rezultatele să nu fie întotdeauna cele mai bune.

Expresiile de calcul al primilor trei termeni ai relaţiei (1) sînt [1]:

$$N_1 = \frac{G_{\text{ine}} w_m^2}{2g \times 100\,(t_u + t_{\text{sed}})}, \text{ kW}; \qquad (2)$$

$$N_2 = \frac{P_{\text{din}} \cdot w_f \cdot f}{100}, \text{ kW}; \qquad (3)$$

$$N_3 = 14{,}7 \times 10^{-6} L_e\, \omega_i^3 (r_0^4 + R_e^4), \text{ kW}, \qquad (4)$$

unde:

$$t_{\text{sed}} = \frac{R_i - r_0}{w_0}, \text{ s} \qquad (5)$$

$$w_0 = \frac{d^2 (\gamma_{\text{sol}} - \gamma_{\text{lich}})}{18\eta} \Phi_m, \text{ m/s} \qquad (6)$$

$$r_0 = R_i \sqrt{1 - \psi^2}, \text{ m} \qquad (7)$$

$$P_{\text{din}} = G_{\text{rot}} (1 + 0{,}002\,\Phi), \text{ N} \qquad (8)$$

Pentru consumul de putere necesar învingerii rezistenţei sedimentului se poate scrie relaţia generală:

$$N_4 = \frac{F \cdot w_{\text{med}}}{100}, \text{ kW} \qquad (9)$$

Stabilirea relaţiei de calcul al consumului de putere la descărcarea sedimentului în centrifuga cu melc

Consumul de energie pentru descărcarea sedimentului în centrifuga cu melc se datoreşte frecării sedimentului pe tambur şi pe spira melcului, ca rezultat al împingerii realizate de către melc. Ţinînd seamă

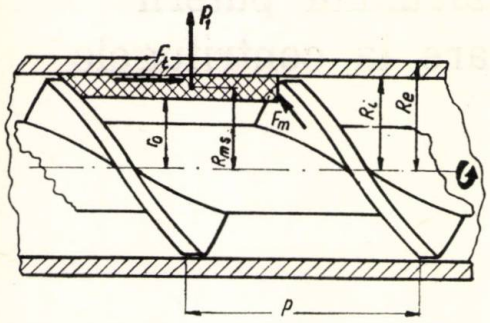


Fig. 1. Forţele care acţionează asupra sedimentului în centrifuga cu descărcare prin melc.

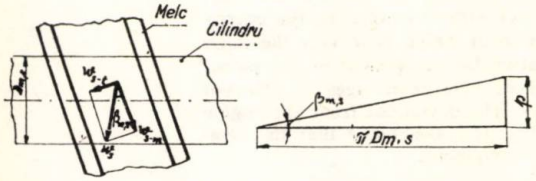


Fig. 2. Viteza de avans a sedimentului în canalul desfăşurat al melcului.

de aceasta şi de relaţia (9), se poate scrie:

$$N_{4,\,m} = \frac{F_t w_{s-t}}{100} + \frac{F_m w_{s-m}}{100},\ \text{kW} \qquad (10)$$

unde forţele de frecare a sedimentului pe tambur, respectiv pe melc sînt orientate ca în figura 1.

Componentele vitezei de înaintare a sedimentului (fig. 2), care fac un unghi de 90° între ele, deoarece spira melcului este perpendiculară pe tambur, în cele mai multe cazuri pot fi determinate din relaţiile:

$$w_{s-m} = \omega_r R_{m,\,s},\ \text{m/s} \qquad (11)$$

$$w_{s-t} = w_{s-m} \operatorname{tg} \beta_{m,\,s},\ \text{m/s} \qquad (12)$$

unde:

$$\omega_r = \frac{\pi n_r}{30},\ s^{-1} \qquad (13)$$

şi:

$$R_{m,\,s} = \frac{R_i + r_0}{2},\ m \qquad (14)$$

iar:

$$\operatorname{tg} \beta_{m,\,s} = \frac{p}{\pi D_{m,\,s}} \qquad (15)$$

unde:

$$p = \frac{L}{z},\ m \qquad (16)$$

Turaţia relativă a melcului în raport cu tamburul, în valoare absolută, este:

$$|n_r| = n_t - n_m,\ \text{rot/min} \qquad (17)$$

Pentru ca sedimentul să avanseze către evacuare, trebuie ca turaţia melcului să fie mai mare decît turaţia tamburului.

Forţele de frecare, orientate ca în figura 3, pot fi calculate dacă se cunoaşte forţa centrifugă a sedimentului, care apasă pe tambur şi pe spira melcului, ca urmare a presiunii care ia naştere datorită acestei forţe.

Relaţia de calcul al acestei forţe centrifuge este:

$$P_c = m \cdot \omega_t^2 \cdot R_{m,\,s} = \frac{G_{\text{înc}}}{g} \omega_t^2 R_{m.\,s},\ \text{N} \qquad (18)$$

Cunoscînd forţa centrifugă a materialului din tambur, forţa de frecare pe tambur este:

$$F_t = f_t \cdot P_c,\ \text{N} \qquad (19)$$

Forţa care împinge sedimentul către evacuare (fig. 3) este dată de expresia:

$$F = F_t \cdot \cos \beta_{\text{med}},\ \text{N} \qquad (20)$$

Cu aceasta se poate determina forţa de frecare a sedimentului pe spira melcului, aplicînd relaţia:

$$F_m = F \cdot f_m = F_t \cos \beta_{\text{med}} \cdot f_m,\ \text{N} \qquad (21)$$

Odată determinată această mărime, se poate calcula consumul de energie necesar învingerii rezistenţei sedimentului.

La centrifuga cu descărcare prin melc alimentarea cu suspensie se face ciclic, după oprirea alimentării urmînd un timp de zvîntare a sedimentului, dar descărcarea acestuia se face continuu. Rezultă că, la acest tip de centrifugă, consumul maxim de putere se atinge cînd se face alimentarea cu suspensie, care trebuie accelerată pînă atinge turaţia tamburului.

Tamburul centrifugelor cu melc fiind de formă conică sau cilindro-conică, în calcul se lucrează cu o rază medie, pentru întregul tambur. În cazul tamburului cilindro-conic, se poate face calculul separat pentru cele două zone, dar eroarea de calcul obţinută prin folosirea unei raze medii a întregului tambur s-a constatat că nu depăşeşte, în final, 3—4%, în schimb reducerea timpului de calcul este considerabilă.

Exemplu de calcul

Pentru exemplificare au fost alese cinci centrifuge de sedimentare [5]. Coeficienţii de frecare au fost apreciaţi prin comparaţie cu valorile indicate pentru o centrifugă filtrantă [1]. S-a considerat că din cauza mişcării relative a melcului în raport cu tamburul, coeficientul de frecare al sedimentului pe spira melcului are o valoare superioară coeficientului de frecare pe tambur.

Principalii parametri funcţionali şi dimensionali ai celor cinci centrifuge analizate sînt indicate în tabelul 1.

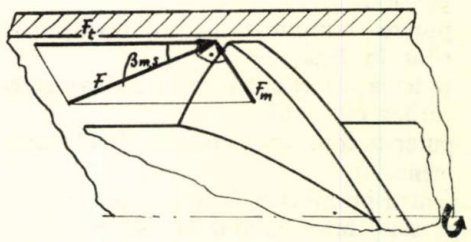


Fig. 3. Forţele de frecare care iau naştere între sediment şi suprafeţele cu care vine în contact.

Tabelul 1

Nr. crt.	Parametrul	Notaţia	Valoarea parametrului				
			1	2	3	4	5
1	Diametrul interior al părţii cilindrice, m	D_i	0,325	0,5	0,6	0,8	1,35
2	Diametrul exterior al părţii cilindrice, m	D_e	0,345	0,52	0,624	0,83	1,4
3	Diametrul minim al părţii conice, m	D_{min}	0,2	0,29	0,36	0,5	0,7
4	Lungimea părţii cilindrice, m	L_{cil}	0,25	0,28	0,36	0,625	0,4
5	Lungimea părţii conice, m	L_{con}	0,31	0,52	0,6	0,6	1,75
6	Lungimea totală, la interior, m	L_i	0,56	0,8	0,96	1,225	2,15
7	Lungimea totală, la exterior, m	L_e	0,65	0,86	1,05	1,24	2,225
8	Pasul melcului, m	p	0,09	0,06	0,16	0,19	0,245
9	Turaţia tamburului, rot/min	n_t	3500	2650	1470	1200	800
10	Turaţia relativă a melcului, rot/min	n_r	23,5	24	30	25	18
11	Greutatea tamburului, N	G_t	500	1000	1640	3600	7000
12	Diametrul fusului, m	d_f	0,075	0,1	0,1	0,2	0,24

Tabelul 2

Nr. crt.	Parametrul	Notaţia	Valoarea parametrilor
1	Greutatea specifică a fazei solide, N/m³	γ_{sol}	26 500
2	Greutatea specifică a fazei lichide, N/m³	γ_{lich}	9 800
3	Viscozitatea fazei lichide, Ns/m²	η	$0{,}98 \times 10^{-5}$
4	Dimensiunea minimă a particulelor, μm	d	10
5	Umiditatea finală a sedimentului, %	u_f	20
6	Coeficientul de frecare în lagăre	f	0,01
7	Coeficientul de frecare sediment—tambur	f_t	0,1
8	Coeficientul de frecare sediment—melc	f_m	0,15
9	Coeficientul de umplere al tamburului	ψ	0,4

Timpul de umplere a tamburului şi de tasare a materialului (t_u) a fost ales acelaşi pentru primele trei centrifuge (60 s), adoptat după exemplul din [1], iar pentru ultimele două cazuri a fost mărit corespunzător (70 s, respectiv 100 s).

Caracteristicile materialului prelucrat au fost adoptate după acelaşi exemplu din [1] şi au fost înserate în tabelul 2. S-a considerat că se prelucrează acelaşi material în toate cazurile.

Greutatea specifică a sedimentului a fost calculată cu relaţia:

$$\gamma_{sed} = \frac{100\ \gamma_{lich} \cdot \gamma_{sol}}{100\ \gamma_{lich} + (\gamma_{sol} - \gamma_{lich})\ u_f}$$

şi are valoarea $\gamma_{sed} = 19\,800$ N/m³, pentru toate cazurile, materialul fiind acelaşi. Mărimile ajutătoare calculate au fost indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	Denumirea mărimii ajutătoare și notația	Relația	Unități de măsură	Valoarea calculată				
				1	2	3	4	5
1	Viteza unghiulară, ω	$\frac{\pi n_t}{30}$	s^{-1}	367	278	154	126	84
2	Factorul de separare, Φ	$\frac{D_i\,\omega^2}{2g}$	—	2 220	1 975	740	646	485
3	Raza medie a tamburului, $R_{m,\,t}$	$\frac{D_t + \frac{D_i + D_{min}}{4}}{4}$	m	0,147	0,224	0,27	0,362	0,593
4	Factorul de separare mediu, Φ_m	$\frac{R_{m,\,t}\,\omega^2}{g}$	—	2 020	1 770	660	582	425
5	Raza suprafeței interioare a sedimentului, r_o	rel. (7)	m	0,126	0,194	0,232	0,31	0,522
6	Volumul tamburului, V_t	$\pi R_i^3 L_{cil} + \left(\frac{D_i + D_{min}}{4}\right)^2 L_{con}$	m^3	0,0374	0,119	0,2115	0,513	1,712
7	Volumul suspensiei, V_s	ΨV_t	m^3	0,015	0,0475	0,0845	0,205	0,684
8	Greutatea șarjei, G_{inc}	$\gamma_{sed}\,V_s$	N	298	940	1 680	4 060	13 500
9	Greutatea tamburului încărcat, G_{rot}	$G_t + G_{inc}$	N	798	1 940	3 320	7 650	20 500
10	Încărcarea dinamică a lagărelor, P_{din}	rel. (8)	N	4 010	9 250	7 650	1 6600	37 900
11	Viteza periferică a fusurilor, w_f	$\omega \frac{d_f}{2}$	m/s	13,75	13,8	7,7	12,6	10,1
12	Viteza de sedimentare, w_o	rel. (6)	m/s	19,1	16,7	6,24	5,52	4,01
13	Timpul de sedimentare, t_{sed}	rel. (5)	s	0,0024	0,0045	0,0145	0,0163	0,0381
14	Viteza periferică a tamburului, w_t	$\omega_t\,R_i$	m/s	59,6	69,5	46,2	50,2	28,4
15	Viteza periferică la raza medie a tamburului, w_m	$\omega_t, R_{m,t}$	m/s	54	62,1	41,5	45,5	50
16	Viteza unghiulară relativă, ω_r	rel. (13)	s^{-1}	2,46	2,52	3,14	2,61	1,88
17	Raza medie a sedimentului, $R_{m,s}$	rel. (14)	m	0,144	0,222	0,266	0,355	0,598
18	Viteza sedimentului în raport cu spira melcului, w_{s-m}	rel. (11)	m/s	0,356	0,535	0,835	0,925	1,12
19	Unghiul de înclinare al spirei melcului la raza medie a sedimentului, tg $\beta_{m,s}$	rel. (15)	—	0,0995	0,045	0,0956	0,0852	0,0655
20	Viteza sedimentului în raport cu tamburul, w_{s-t}	rel. (12)	m/s	0,0354	0,0241	0,0798	0,0785	0,0735
21	Forța centrifugă dată de șarje, P_c	rel. (18)	N	601 000	1 620 000	1 080 000	2 370 000	5 780 000
22	Forța de frecare a sedimentului pe tambur, F_t	rel. (19)	N	60 100	162 000	108 000	237 000	578 000
23	Forța de frecare a sedimentului pe spira melcului, F_m	rel. (21)	N	8 950	24 300	16 100	35 500	86 000

Tabelul 4

Nr. crt.	Denumirea mărimii calculate	Relația	Unități de măsură	Valoarea calculată				
				1	2	3	4	5
1	Puterea necesară accelerării suspensiei, N_1	rel. (2)	kW	0,74	3,1	2,46	6,14	16,9
2	Puterea necesară învingerii frecărilor în lagăre, N_2	rel. (3)	kW	0,55	1,28	0,589	2,1	3,83
3	Puterea necesară învingerii frecărilor cu aerul, N_3	rel. (4)	kW	0,55	1,6	0,7	1,41	6,2
4	Puterea necesară evacuării sedimentului, N_4	rel. (10)	kW	6,37	17,89	21,8	49,6	138,4
5	Consumul total de putere al centrifugei, N	rel. (1)	kW	7,14	23,87	25,549	59,25	164,93
6	Puterea motorului indicată în catalog [5], pentru tipul de centrifugă considerat	—	kW	7	25	28	100	155
7	Abaterea față de puterea instalată	—	%	(+)2	(−)4,25	(−)8,76	(−)40,75	(+)6,5

Avînd acum toate mărimile utile, se poate calcula puterea necesară acționării centrifugei (tabelul 4).

În tabelul 4, pentru comparație, au fost indicate și valorile puterii motoarelor centrifugelor din catalog, precum și abaterile față de puterea instalată.

Concluzii

Complexitatea factorilor care participă la consumul de energie în centrifuga cu melc a făcut ca, pînă în prezent, calculul acestui parametru să pună probleme deosebite în fața proiectantului unui astfel de utilaj. În cazul unei centrifuge de acest tip, dificultatea principală o constituie evaluarea puterii necesare pentru evacuarea sedimentului. În această lucrare au fost luați în considerare principalii consumatori de energie, ajungîndu-se la o relație care, după cum se poate vedea în exemplul de calcul, permite o bună apreciere a puterii necesare unei centrifuge cu melc. Din acest exemplu se constată că abaterile față de puterea instalată nu depășesc 10%, cu excepția centrifugei notate cu *4*, unde considerăm că motorul a fost supradimensionat de constructor. Acest lucru poate fi constatat și dintr-o simplă comparație cu motoarele utilizate pentru centrifugele cu dimensiuni și caracteristici apropiate (centrifugele notate cu *3* și *5)*. De menționat că utilizarea relației pentru alte cinci centrifuge avînd dimensiuni și caracteristici diferite de cele din exemplul de calcul și care nu au fost introduse în lucrare din lipsă de spațiu au dat rezultate la fel de bune.

Apreciem că metoda de calcul propusă rezolvă, cu suficientă exactitate, problema consumului de putere în cazul centrifugelor cu descărcare prin melc.

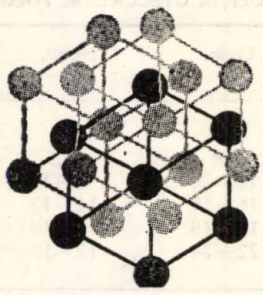
Notații

g — accelerația gravitațională;
t_u — timpul de umplere și tasare;
R_e — raza exterioară a tamburului;
R_i — raza interioară a tamburului;
F — forța de frecare;
w_{med} — viteza la raza medie a sedimentului;
L — lungimea melcului;
z — numărul de spire ale melcului;
n_m — turația melcului;
m — masa sedimentului.

Restul notațiilor sînt cuprinse în tabele.

Bibliografie

1. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, II, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 347, 301, 342, 358.
2. Socolov, V. I. Moderne Industriezentrifugen, Verlag Technik, Berlin, 1971, p. 344.
3. Finkelștein, G. A. Șnecovîe osaditelnîe țentrifugi, Goshimizdat, Leningrad — Moskova, 1952, p. 89.
4. Kantorovici, Z. B. Osnovî rasceta himiceskih mașinî i apparatov, Mașghiz, Moskova, 1960.
5. * * * Țentrifugi Catalog, Ed. Mașghiz, Moskova, 1963, p. 37—44, 47.



EMIL PĂTRAȘCU
CĂLIN VIȘA

Studiul rezistenței la coroziune a unor materiale în medii acide

D.C. 669.018.8:631.893

Highly corrosive solutions giving rise to particular problems from the viewpoint of the chemical and mechanical resistance are common in the complex fertilizer industry due to the attack by sulphuric or azotic acid of the phosphorites. By studying the corrosion resistance of some special imported steels and some new indigenous non-metallic materials it has been concluded that they can be used in the construction of various equipment for the chemical industry.

Construcția de utilaje pentru industria chimică trebuie să rezolve și problema găsirii de materiale rezistente mecanic și chimic. Autorii încearcă să aducă o contribuție la studiul rezistenței la coroziune a unor materiale nemetalice și oțeluri speciale, la acțiunea separată a acidului clorhidric și acidului sulfuric în diferite concentrații și la acțiunea amestecurilor de acid fosforic, acid azotic și acid fluorhidric, amestec numit și soluție fosfonitrică.

La obținerea îngrășămintelor complexe, în urma atacului rocii fosfatice cu acid azotic, rezultă soluții fosfonitrice care cuprind, pe lîngă acid fosforic și azotic, fluor sub formă de acid fluorosilicic sau fluorhidric. Aceste amestecuri de acizi, care luați în particular sînt cît se poate de agresivi, pun probleme deosebite în ceea ce privește rezistența la coroziune, deoarece intervine acțiunea conjugată a celor trei acizi: fosforic, azotic și fluorhidric.

În literatura de specialitate se dau indicații cu privire, în special, la acțiunea corosivă a amestecurilor de acid fosforic — acid azotic, acid fluorhidric — acid azotic, ținîndu-se seamă de experiența industrială, începînd cu faza de atac a rocii fosfatice cu acid azotic, pînă la faza de obținere a îngrășămintelor complexe. Se indică faptul că datele privind rezistența la coroziune s-au obținut prin menținerea în amestecuri de diverși acizi: acid fosforic — acid azotic, acid azotic — acid fluorhidric, fierbinți, timp de 24 — 48 ore, a materialelor de construcție pentru coloanele de distilare, evaporare [1, 10]. Materialele încercate, Textolit, Faolit, diferite tipuri de oțeluri carbon, Monel, Incaloy-804, Hasteloy-T, Carpenter-20, Tantal nu au corespuns pentru utilizarea în construcția de echipamente cu o lungă durată de funcționare la diferite concentrații [1, 3, 9]. Dintre oțelurile speciale încercate, numai Durimet-20 supus acțiunii unui amestec de 20% acid azotic și 3% acid fluorhidric, la 30°C, a avut o bună rezistență la coroziune. De asemenea, s-a încercat posibilitatea de inhibare a coroziunii oțelului 304-L prin adăugare de aluminiu în amestecul de acid azotic — acid fluorhidric [4]. Oțelul supus amestecului fierbinte de acizi, în care s-a adăugat ca inhibitor de coroziune azotat de aluminiu în cantități variabile, a dat rezultate satisfăcătoare, indicîndu-se un raport molar optim aluminiu/fluor de 5/6. Aceleași probe supuse în lichid fierbinte și în vapori nu au arătat o accelerare a coroziunii [4, 7].

Pentru acidul clorhidric și sulfuric de diferite concentrații literatura indică destule materiale metalice și nemetalice, lista acestora variind în funcție de concentrația acizilor și de temperaturile de lucru [2, 3, 5, 8].

Date experimentale

Pentru testele de coroziune au fost folosite oțeluri de tipul V_2A, V_4A, W_1—4306, W_1—4404, W_1—4541, W_1—4828, precum și materiale nemetalice, ca: andezit, corindon electrotopit tip A 102, B II, și B III 1012.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA OȚELURILOR FOLOSITE

Oțelul standard	Carbon, %	Mangan, %	Crom, %	Nichel, %	Fosfor, max. %	Siliciu, %	Molibden, %
V_2C	0,06	1,5	18	8	0,045	1	2
V_4A	0,05	1,5	19	11,5	0,045	1	2,6
W_1 — 4306	0,03	2	18—20	8—12	0,045	1	—
W_1 — 4404	0,03	2	16—18	11—13	0,045	1	2—3
W_1 — 4541	0,03	2	16—18	10—14	0,045	1	2—3
W_1 — 4828	0,02	2	22—24	12—15	0,045	1	—

Oţelurile folosite sînt din import, iar materialele nemetalice din producţia indigenă. Oţelurile speciale au fost testate la acţiunea soluţiilor fosfonitrice şi în acid clorhidric şi sulfuric, la care însă nu au rezistat; materialele nemetalice au fost testate atît la acţiunea acidului clorhidric şi sulfuric, cît şi la cea a soluţiilor fosfonitrice.

În tabelul 1 sînt prezentate compoziţiile oţelurilor speciale folosite pentru încercări.

Pentru testare epruvetele au fost spălate cu acetonă, pentru îndepărtarea completă a eventualelor urme de grăsimi, li s-a măsurat suprafaţa de contact cu mediul acid şi au fost cîntărite.

La testările în mediu de acid fosforic, azotic, fluorhidric s-a avut în vedere obţinerea unor soluţii apropiate de cele din practica industrială, de la obţinerea îngrăşămintelor complexe, şi anume: 470 g/l acid fosforic, 350 g/l acid azotic, 20 g/l acid fluorhidric şi 3 g/l oxid de calciu.

Aprecierea rezistenţei la coroziune a fost făcută în funcţie de pierderea în greutate şi alterarea proprietăţilor fizico-mecanice. Pe baza pierderilor în greutate au fost calculate viteza (k) şi indicele de coroziune (P):

$$k = \frac{\Delta G}{S \cdot h}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} \qquad (1)$$

$$P = \frac{k}{b} \times 8{,}76, \text{ mm/an} \qquad (2)$$

în care:

ΔG este pierderea în greutate, g;
S — suprafaţa de contactare cu mediul, m^2;
h — timpul de contact, h;
b — greutatea specifică, g/cm^3.

Rezistenţa la coroziune a fost apreciată pe baza indicelui de coroziune, conform scării convenţionale [3].

Tabelul 2

SCARA CONVENŢIONALĂ A REZISTENŢEI LA COROZIUNE

Indice de coroziune, mm/an	Grupa de rezistenţă
Sub 0,001	Perfect rezistent
0,001 — 0,01	Foarte rezistent
0,01 — 0,1	Rezistent
0,1 — 1	Cu rezistenţă scăzută
1 — 10	Puţin rezistent
Peste 10	Nerezistent

Temperaturile de lucru pentru stabilirea rezistenţei la coroziune a materialelor metalice şi nemetalice au fost de 25, 80 şi 110°C în cazul acidului sulfuric şi clorhidric, iar în cazul soluţiilor fosfonitrice, de 25, 80, 110 şi 125°C (în vapori), deoarece peste 80°C începe să distile acidul fluorhidric, iar peste 110°C distilă acidul azotic. În acest caz, 80°C este temperatura maximă la care cei trei componenţi ai soluţiilor fosfonitrice, acidul fosforic, azotic, fluorhidric, sînt în fază lichidă, iar 110°C temperatura la care acidul fosforic şi azotic rămîn în faza lichidă. În vapori la temperatura de 125°C, corodarea materialelor metalice şi nemetalice este realizată de către acidul azotic şi fluorhidric.

Probele au fost ţinute la temperaturile arătate timp de 48 de ore. Pentru experimentări s-au folosit soluţii de acid clorhidric şi sulfuric 1 N, 4 N şi mai concentraţi. Condiţiile de lucru şi rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelele 3—6.

Tabelul 3

VARIAŢIA INDICELUI DE COROZIUNE ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI CONCENTRAŢIA ACIDULUI CLORHIDRIC

Material	Indice de coroziune, mm/an					
	HCl 1 N		HCl 4 N		HCl concentrat	
	25°C	80°C	25°C	80°C	25°C	80°C
Andezit	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,002
Corindon electrotopit A 102	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
Corindon electrotopit B II	sub 0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Corindon electrotopit B III 1012	sub 0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabelul 4

VARIAŢIA INDICELUI DE COROZIUNE ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI CONCENTRAŢIA ACIDULUI SULFURIC

Material	Indice de coroziune, mm/an					
	H_2SO_4 1 N		H_2SO_4 4 N		H_2SO_4 concentrat	
	25°C	110°C	25°C	110°C	25°C	110°C
Andezit	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002
Corindon electrotopit A 102	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003
Corindon electrotopit B II	sub 0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Corindon electrotopit B III 1012	sub 0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabelul 5

VARIAȚIA INDICELUI DE COROZIUNE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ PENTRU OȚELURILE TESTATE ÎN SOLUȚII FOSFONITRICE

Oțel testat	Rezistența la coroziune, g/cm².h				Coroziune, mm/an			
	lichid la			vapori	lichid la			vapori
	25°C	80°C	110°C		25°C	80°C	110°C	
V_2A	0,90	1,18	1,00	1,48	1,01	1,32	1,11	1,65
V_4A	0,76	1,14	0,905	1,30	0,85	1,27	1,01	1,45
W_1 — 4306	1,88	1,55	1,30	1,79	1,23	1,75	1,45	1,97
W_1 — 4404	0,60	0,91	0,735	1,00	0,67	1,02	0,82	1,11
W_1 — 4541	0,29	0,81	0,556	0,97	0,32	0,90	0,62	1,08
W_1 — 4828	0,27	0,72	0,395	0,77	0,31	0,81	0,44	0,86

Tabelul 6

VARIAȚIA INDICELUI DE COROZIUNE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ PENTRU MATERIALELE NEMETALICE TESTATE ÎN SOLUȚII FOSFONITRICE

Materialul	Rezistența la coroziune, g/cm².h				Coroziune, mm/an			
	lichid la			vapori	lichid la			vapori
	25°C	80°C	110°C		25°C	80°C	110°C	
Andezit	0,240	0,275	0,290	0,300	0,78	0,90	0,95	0,98
Corindon electrotopit A 102	0,03	0,033	0,068	0,078	0,07	0,075	0,15	0,17
Corindon electrotopit B II	0,012	0,018	0,027	0,028	0,03	0,04	0,06	0,064
Corindon electrotopit B III 1012	0,005	0,016	0,019	0,021	0,01	0,035	0,044	0,047

Concluzii

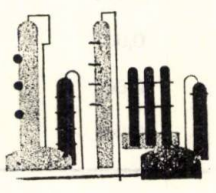
Oțelurile speciale supuse acțiunii acidului clorhidric și sulfuric, la temperatura de 25°C, nu au rezistat și nu s-a mai studiat rezistența lor la alte temperaturi. Materialele nemetalice studiate, comparativ cu oțelurile speciale, ce nu au corespuns, au rezistențe foarte bune atît în acid clorhidric, cît și sulfuric, de diferite concentrații, făcînd parte din categoria materialelor foarte rezistente.

În soluții fosfonitrice, din datele privind rezistența la coroziune a oțelurilor speciale, se observă că cel mai bine au rezistat în lichid, la 25°C, oțelurile W_1—4828 și W_1—4541. Acestea au o rezistență apreciabilă în lichid la 80°C, pentru ca la 110°C să reziste relativ bine. Creșterea rezistenței la coroziune la temperatura de 110°C se explică prin faptul că distilă acidul fluorhidric, și oțelul este atacat de acidul fosforic și azotic. În vapori de acid azotic și fluorhidric, au rezistențe acceptabile oțelul W_1—4828 și, parțial, W_1—4541 și W_1—4404.

Dintre materialele nemetalice testate în soluție fosfonitrică andezitul prezintă o rezistență la coroziune acceptabilă. Formele de corindon electrotopit au rezistat bine, făcînd parte din categoria materialelor rezistente. Forma de corindon electrotopit cea mai rezistentă este B III 1012, formă ce se pretează pentru căpușirea utilajelor din industria chimică.

Bibliografie

1. Bordeaux J. J. „U.S.At. Energy. Comm." I.D.O. 1960, 14516,
2. Barannik H. H. „Scurt îndreptar de coroziune", Moscova, 1953.
3. * * * „Chemical Engineers Handbook", Mc. Grow Hill Book Corp., 1950, 1480.
4. Walker W. L. „U.S.At. Energy. Comm." N.W., 1961, 73211.
5. Leoman J. C. și Smith F. Chem. Eng., iul/aug. 1963, p. 216.
6. Klimov I. I. Coroziunea aparaturii chimice și materiale anticorozive, Ed. tehnică, București, 1957.
7. Desestret, A. Corrosion — Traitements — Protection — Finition, 16, 1968, p. 14.
8. Fisher A. O. Materials Protection, 5, 1966, p. 29.
9. Riggs O. L., Jr., Materials Protection, 2, 1963, p. 63.
10. Steensland, O. și Pulkkinen R. Brit. Chem. Eng. 14, nr. 4, 1969, p. 516.



NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI

Metodă grafică pentru determinarea concentrației a doi componenți

D.C. 543.42:547.532

A graphical method has been worked out for determining the concentrations of two components which present absorption at the same wavelength λ_1 and λ_2. The principle of the method consists in the construction of a graphical system which allows to find directly the concentrations of the two components absorbing at the same wavelength. The method has been applied for determining the mixtures of aromatic hydracarbons in the residual waters (benzene and ethylbenzene). The method can also be applied to other categories of substances on condition of the existence of the characteristic absorptions at the same wavelengths λ_1 and λ_2.

Determinarea concentrației în cazul unui component care absoarbe la o singură lungime de undă se face fie algebric rezolvînd o ecuația de forma

$$A = Kc,$$

unde:

A este absorbanta;
K — coeficientul de absorbție;
C — concentrația,

fie grafic trasînd o curbă de etalonare de forma $A = f(c)$ (concentrație) care pentru a respecta legea lui Beer trebuie să fie o dreaptă.

Pentru cazul a doi componenți care absorb la aceleași lungimi de undă λ_1, λ_2 determinarea concentrației se face rezolvînd sistemul:

$$A_{\lambda 1} = K_{1\lambda 1}\, x + K_{2\lambda 1}\, y$$
$$A_{\lambda 2} = K^1_{1\lambda 2}\, x + K^1_{2\lambda 2}\, y$$

unde:

$A_{\lambda i}$ reprezintă absorbantele la λ_1, λ_2;
$K_{i\lambda i}$ — coeficienții de absorbție pentru cei doi componenți la cele două lungimi de undă λ_1 și λ_2;
x — concentrația primului component;
y — concentrația celui de al doilea component.

În lucrarea de față se prezintă o metodă grafică de determinare a concentrației a doi componenți care absorb la aceleași lungimi de undă λ_1 și λ_2.

Principiul metodei

1. Se trasează curbele de etalonare pentru cele două substanțe care urmează a fi dozate (fig. 1, 2).

$A = f$ (concentrația substanței 1) la λ_1, λ_2

$A = f$ (concentrația substanței 2) la λ_1, λ_2

Din curbele de etalonare pentru substanța 1, trasate la cele două lungimi de undă λ_1 și λ_2, cunoscînd absorbanța, se poate determina concentrația substanței 1 la cele două lungimi de undă. Astfel presupunînd că:

$A = 0{,}1$ avem $C_1 = 0{,}48$ mg/l
$C_1' = 1{,}1$ mg/l

Fig. 1. Curbele de etalonare ale substanței 1 la λ_1 și λ_2:

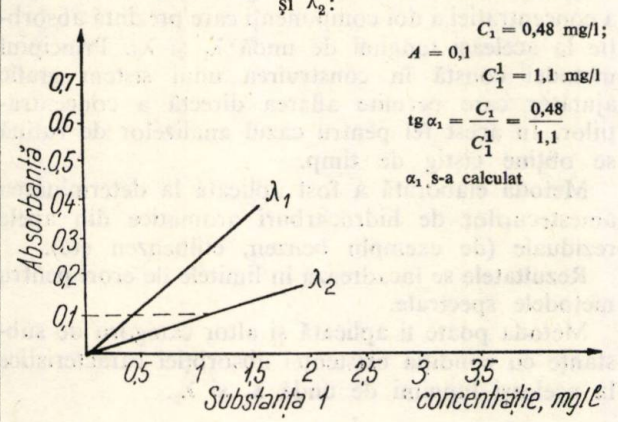
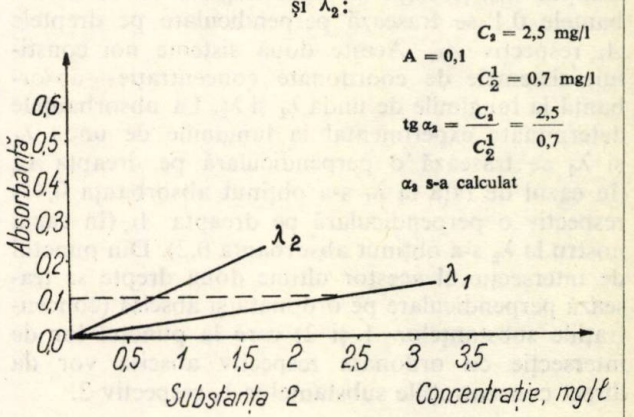


Fig. 2. Curbele de etalonare ale substanței 2 la λ_1 și λ_2:



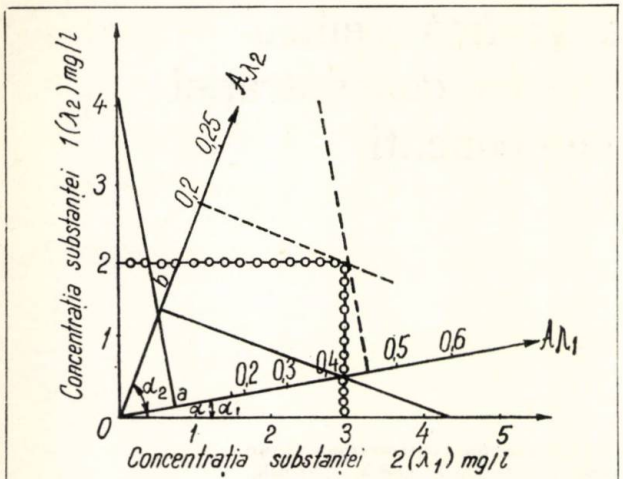


Fig. 3. Grafic pentru aflarea concentrației:

$\overline{Oa} = 0{,}1$ $A_{\lambda_1} = 0{,}2$ $C_1 = 2{,}0$ mg/l

$\overline{Ob} = 0{,}1$ $A_{\lambda_2} = 0{,}45$ $C_2 = 3{,}0$ mg/l

cu ajutorul relației $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{C_1}{C_{1'}} = \frac{0{,}48}{1{,}1}$ se poate calcula valoarea unghiului α_1.

Se procedează în același fel și pentru substanța 2 și astfel din curbele de etalonare la cele două lungimi de undă λ_1 și λ_2 se obține valoarea unghiului α_2.

$A = 0{,}1$ $\quad C_2 = 2{,}5$ mg/l

$C_{2'} = 0{,}7$ mg/l

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{C_2}{C_{2'}}; \qquad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{2{,}5}{0{,}7}.$$

Se înregistrează spectrul amestecului substanțelor care se determină, măsurîndu-se $A_{\lambda 1}$, $A_{\lambda 2}$ respectiv absorbanțele amestecului la λ_1 și λ_2.

2. Se alcătuiește graficul concentrației substanței $1 = f$ (concentrația substanței 2) (fig. 3). Astfel pe ordonată se ia concentrația substanței 1 iar pe abscisă concentrația substanței 2.

Prin originea sistemului de coordonate se trasează cu unghiul α_1 față de abscisă, dreapta A_{λ_1}, care este etalonată în absorbanță la lungimea de undă λ_1. Tot prin origine se trasează cu unghiul α_2 față de abscisă dreapta A_{λ_2} care este etalonată în absorbantă la lungimea de undă λ_2. În punctele *a* (pe dreapta A_{λ_1}) și *b* (pe dreapta A_{λ_2}) situate la absorbanțele 0,1 se trasează perpendiculare pe dreptele A_{λ_1} respectiv A_{λ_2}. Aceste două sisteme noi constituie sistemele de coordonate concentrație—absorbanță la lungimile de undă λ_1 și λ_2. La absorbanțele determinate experimental la lungimile de undă λ_1 și λ_2 se trasează o perpendiculară pe dreapta A_{λ_1} (în cazul de față la λ_1 s-a obținut absorbanța 0,45) respectiv o perpendiculară pe dreapta A_{λ_2} (în cazul nostru la λ_2 s-a obținut absorbanța 0,2). Din punctul de intersecție al acestor ultime două drepte se trasează perpendiculare pe ordonată și abscisă (concentrațiile substanțelor 1 și 2) care la punctul lor de intersecție cu ordonata respectiv abscisa vor da direct concentrațiile substanțelor 1, respectiv 2.

Rezultate și discuții

Metoda elaborată a fost aplicată la determinarea amestecurilor de hidrocarburi aromatice din apele reziduale, de exemplu benzenul și etilbenzenul. Algebric pentru determinarea concentrațiilor benzenului și ale etilbenzenului din apele reziduale se rezolvă următorul sistem:

$$A_{243\ nm} = 1{,}27x + 0{,}77y$$

$$A_{248\ nm} = 2{,}12x + 1{,}09y$$

în care:

x este concentrația de benzen, g/l;

y — concentrația de etilbenzen, g/l;

1,27 — coeficientul benzenului la $\lambda = 243$ nm $1/g \cdot cm$.;

0,77 — coeficientul etilbenzenului la $\lambda = 243$ nm, $1/g \cdot cm$.;

2,12 — coeficientul benzenului la $\lambda = 248$ nm, $1/g \cdot cm$.;

1,09 — coeficientul etilbenzenului la $\lambda = 248$ nm, $1/g \cdot cm$.

$A_{243,\ 248\ nm}$ reprezintă absorbanțele probei de apă reziduală la lungimea de undă de 243 nm respectiv 248 nm.

Aplicînd metoda grafică s-au făcut calcule de concentrații pentru o serie de ape reziduale, la probe epurate biologic de concentrații în general mici. Rezultatele obținute au fost comparate cu metoda algebrică și sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA BENZENULUI ȘI A ETILBENZENULUI DIN APELE REZIDUALE

Proba	Metoda algebrică		Metoda grafică	
	benzen, mg/l	etilbenzen, mg/l	benzen, mg/l	etilbenzen, mg/l
1	4,6	0,8	4,6	0,8
2	4,5	0,7	4,6	0,8
3	4,3	0,5	4,3	0,6
4	10,2	1,3	10,1	1,3
5	14,6	2,4	14,6	2,5
6	15,3	2,8	15,3	2,7
7	8,4	0,9	8,5	1,0
8	10,9	1,1	11,0	1,2
9	8,4	0,9	8,4	0,9
10	10,7	1,2	10,8	1,1

Concluzii

A fost elaborată o metodă grafică de determinare a concentrației a doi componenți care prezintă absorbție la aceleași lungimi de undă λ_1 și λ_2. Principiul metodei constă în construirea unui sistem grafic ajutător care permite aflarea directă a concentrațiilor. În acest fel pentru cazul analizelor de rutină se obține cîștig de timp.

Metoda elaborată a fost aplicată la determinarea amestecurilor de hidrocarburi aromatice din apele reziduale (de exemplu benzen, etilbenzen etc).

Rezultatele se încadrează în limitele de erori pentru metodele spectrale.

Metoda poate fi aplicată și altor categorii de substanțe cu condiția existenței absorbției caracteristice la aceleași lungimi de undă λ_1 și λ_2.

▲ ▲ ▲

GHEORGHE ZUCHI
GHEORGHE MORAIT
FILIP CHIRALEU

Studiul spectral în IR, RMN și UV al unor esteri etilici aminoalchilfosfonici derivați de la benzaldehidă. III*

D.C. 543.42:547.571

The IR, RMN and UV spectra of some ethylic aminoalkylphosphonic esters derived from benzaldehyde are studied. The infrared spectra confirmed the existence of the characteristic vibrations of both the protoned amino secondary grouping and the unprotoned one. The presence has also been found of the vibration bands for different groupings containing the phosphorus atom, a fact which pleads for an amphionic structure. The RMN spectra revealed the signals of all the protons existing in the molecules of the organic compounds studied. The UV spectra carried out both in aqueous solutions as a function of *p*H and in absolute ethanol presented little differentiated absorbances in agreement with the literature data.

Odată cu dezvoltarea rapidă a sintezelor acizilor α-amino-alchilfosfonici, cercetătorii și-au propus să interpreteze structura acestora prin atribuirea diferitelor vibrații unor grupări caracteristice existente în aceste molecule.

Puține publicații [1, 2] menționează aceste bande de vibrații grupîndu-le după felul cum atomul de fosfor este legat de un carbon dintr-un radical alchilic sau arilic. Astfel, B e r l i n [3], D u p u y [4], G i r o n - F o r e s t [5], menționează că acești compuși sînt solizi și se pot prezenta sub formă amfionică. D y a t l o v a și col. [6], evidențiază bandele caracteristice vibrațiilor grupărilor PO_3 și PO_2 între 1200—920 cm^{-1}.

Descoperirea acizilor aminofosfonici în organismele vii au impulsionat noi cercetări în aceste clase de substanțe, atît în ceea ce privește sinteza, cît și structura compușilor [7—10].

În cercetările de laborator, autorii au obținut o serie de noi esteri etilici aminoalchilfosfonici, asupra acestora efectuîndu-se cercetări spectrale în IR, RMN și UV.

Spectrele în IR

S-au înregistrat spectrele esterilor din tabelul 1 la un spectrofotometru UR 10, în domeniul 4000—400 cm^{-1} în stare solidă, folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu. Atribuirile corespund cu cele din literatură [11—13].

Pentru exemplificare, se prezintă spectrele esterilor EABF, *n*-BABF și α-*p*-CFABF (tabelul 1 și fig. 1, 2, 3).

Interpretarea acestor spectre, conduce la concluzia că esterii monoetilici fosfonici studiați se prezintă sub formă amfionică. Prezența însă a vibrațiilor de valență caracteristice grupărilor —NH— și P—OH (la 2550 cm^{-1}) suprapuse peste vibrațiile de deformare ale grupării $\rangle NH_2^+$ la esterii PABF și izo-BABF, pledează pentru existența unui echilibru cu forma neasociată, într-o pondere mai mică pentru PABF și egală pentru izo-BABF. [14-21].

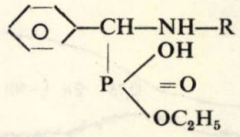
Spectrele în RMN

Ținîndu-se seama de faptul că prin spectrele de rezonanță nucleară se pot obține informații prețioase asupra structurii moleculare, s-au efectuat aceste determinări pentru unii compuși din această clasă, pentru a se elucida cu certitudine structura lor. Înregistrările s-au făcut la un aparat Varian A-60 de 60 Mc, compușii fiind solubilizați în $CDCl_3$.

Din datele prezentate se observă că toți compușii studiați prezintă semnale grupate în intervale caracteristice diferitelor tipuri de protoni din moleculă (tabelul 3).

Tabelul 1

ESTERII MONOETILICI DERIVAȚI DE LA BENZALDEHIDĂ



R =	Denumirea
$-CH_2CH_3$	Esterul monoetilie al acidului etilaminobenzilfosfonic (EABF)
$-CH_2CH_2-CH_3$	Esterul monoetilic al acidului propilaminobenzilfosfonic (PABF)
$-CH_2-CH_3-CH_2-CH_3$	Esterul monoetilic al acidului *n*-butilaminobenzilfosfonic (*n*-BABF)
$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	Esterul monoetilic al acidului izo-butilaminobenzilfosfonic (izo-BABF)
$-C_6H_5-COOH$	Esterul monoetilic al acidului α-(*p*-carboxifenilamino) — benzilfosfonic (α-*p*-CFABF)

* Nota II a apărut în Revista de Chimie, 27, nr.5, 1976, p. 441.

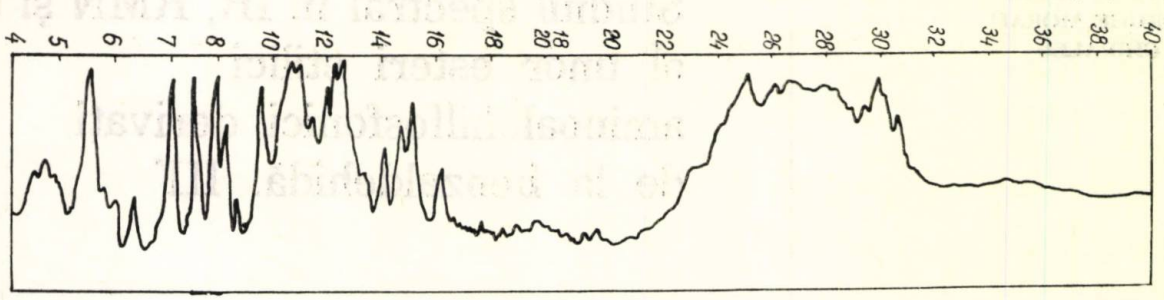


Fig. 1. Spectrul în IR al esterului EABF.

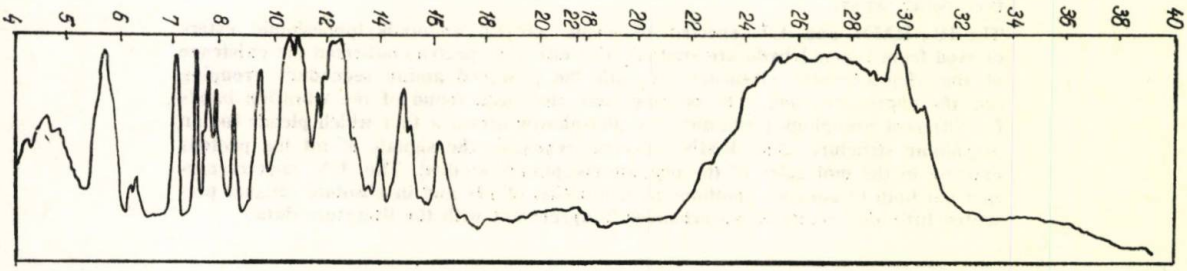


Fig. 2. Spectrul în IR al esterului monoetilic al acidului *n*-BABF.

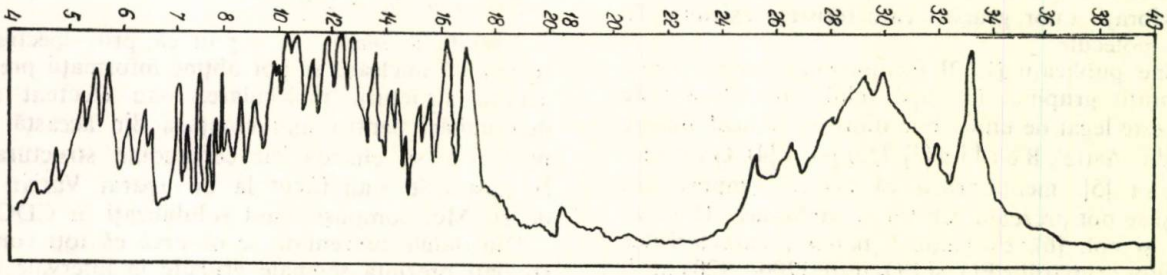


Fig. 3. Spectrul în IR al esterului α-*p*-CFABF.

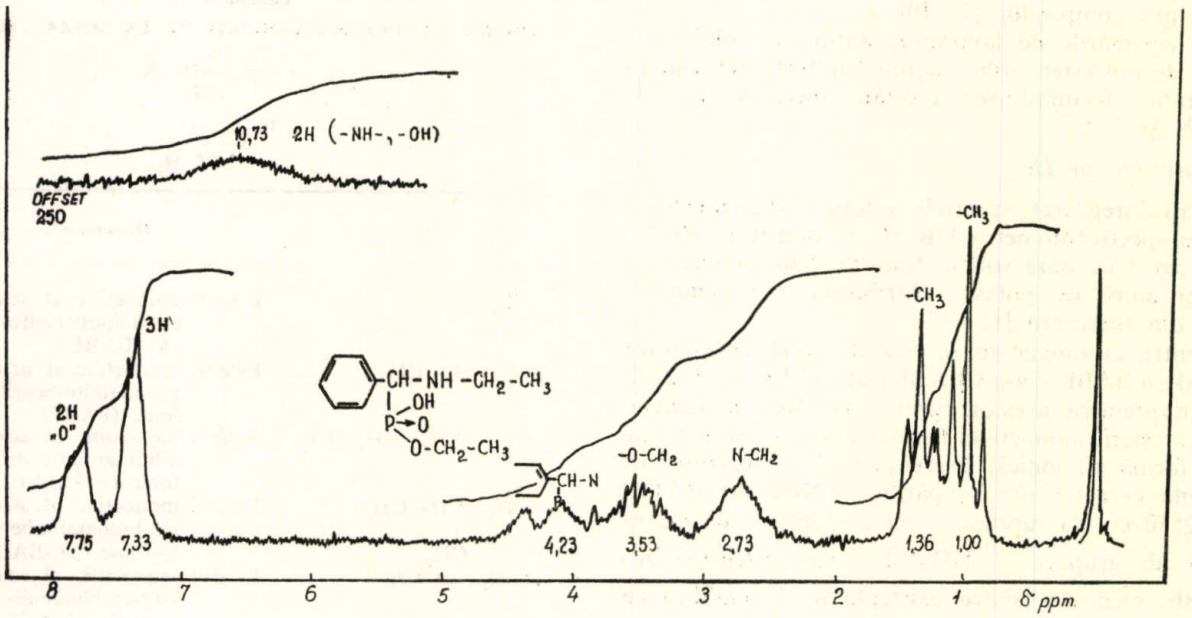


Fig. 4. Spectrul în RMN al esterului EABF.

Tabelul 2

BENZILE DE ABSORBȚIE ȘI ATRIBUIRILE LOR ÎN I R PENTRU COMPUȘII 1—5 (cm^{-1})

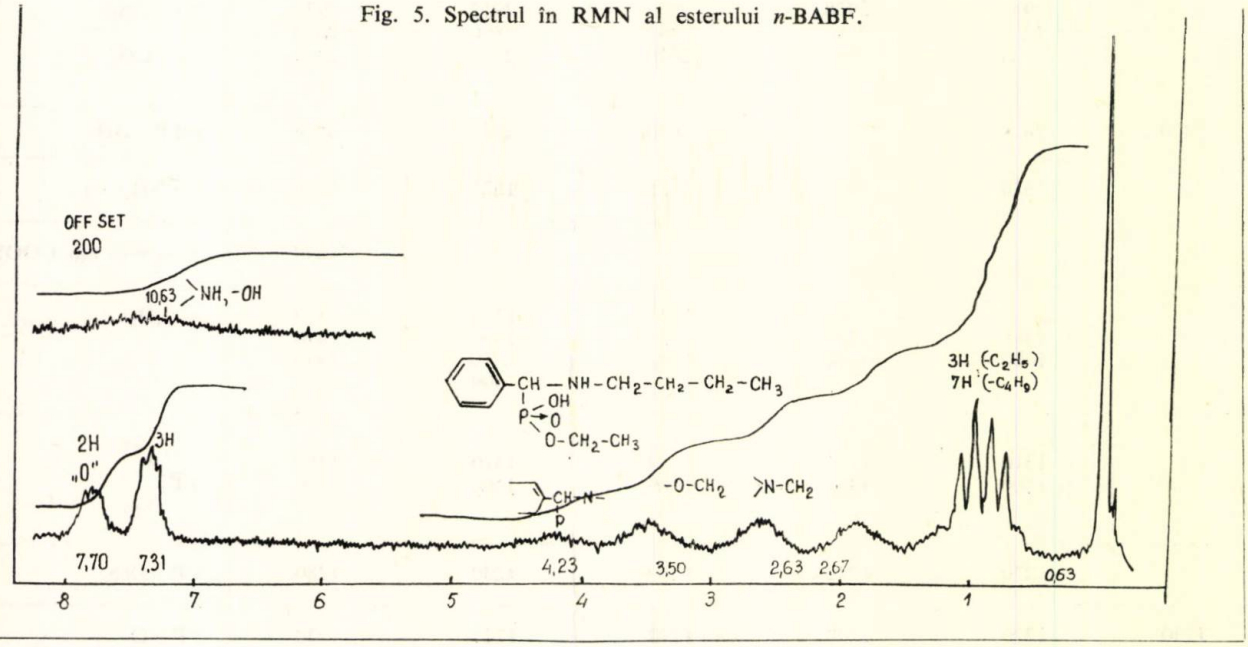
Fosfit de dietil	EABF	PABF	*n*-BABF	izo-BABF	α-*p*CFABF	Atribuiri
	3450	3450	3450	3450 3320		(ν) —NH— legat
					3320 3190	(ν) —OH din COOH legat intermolecular
	3070 3050	3070	3075 3050	3070 3040	3100 3080 3060	$-C_6H_5$
	2990 2945 2900 2845 2810	2985 2950 2890 2820	2970 2950 2890 2820	2980 2915 2890 2840	2990 2920 2880 2810	(ν) $-CH_2$ (ν) $-CH_3$
2420	2420	2420	2420	2420	2420	(ν) P—OH
	1620	1620	1625	1620	1620	δ $-NH_2(+)$
					1690	ν—C=O din COOH
	1510 1485 1400	1510 1490 1400	1520 1490 1400	1520 1490 1470 1400	1520 1490 1440 1420	$-C_6H_5$
	1310 1300	1310 1300	1310 1300	1310 1300	1310 1300	ν P(=O)(—O)
	1270	1270	1280	1280	1280	ν P—alch.
1230	1220	1220	1220	1225	1230	ν P=O
	1210 1208	1210 1208	1210 1208	1210 1208	1210 1208	ν P—alch.
				1200		ν—CH(CH₃)(CH₃)
	1190	1165	1175	1175	1180 1130 1030	$-C_6H_5$ $-C_6H_4$
	1150 1070 1090	1090 1065	1090 1065	1095 1070	1070	ν P=O
1110	1110	1115	1120	1120	1120	ν PO—C_2H_5
965	965	955	955	960	970	ν P(=O)(—O)
	770	770	770	770	770	ν PO—C_2H_5
	550	570	565	563	565	δ P=O

Tabelul 3

ATRIBUIRILE SEMNALELOR ÎN SPECTRELE RMN

EABF	*n*-BABF	izo-BABF	Atribuirile semnalelor pentru:
10,73	10,63	8,43	Protonii grupărilor —NH—, —OH
7,75	7,70	7,75	Cei doi protoni din pozițiile „orto"
7,33	7,31	7,31	Cei trei protoni ai radicalilor aromatici
4,23	4,23	4,18	Protonii din radicalii benzilici (dubleți)
3,58	3,50	3,48	Protonii grupărilor $-CH_2-$ din radicalii etilesterici (cuarteți)
2,72	2,61	2,83	Protonn grupărilor $-CH_2-$ legate de azot (multipleți)
		2,83—1,86	Protonul grupării izopropil
1,36—1,00			Două triplete totalizînd șase protoni din cei doi radicali metil ai grupărilor etilice
	2,36—0,63		Zece protoni: 7 ai radicalului butil și 3 ai radicalului etil
		1,20—0,75	Multipleți ce caracterizează 9 protoni: 6 ai grupărilor etil din radicalul izopropil și 3 ai grupării etil din radicalul etilesteric.

Fig. 5. Spectrul în RMN al esterului *n*-BABF.



Pozițiile semnalelor exprimă deplasări chimice (δ) ale protonilor față de o substanță de referință, tetrametilsilanul (TMS) și sînt exprimate în părți proporționale per milion.

În figurile 4—5 sînt reprezentate spectrele în RMN ale esterilor EABF și *n*-BABF, acestea confirmînd prezența protonilor caracteristici diferitelor grupări din moleculă.

Spectrele în UV

Studiile în ultraviolet ale compușilor cu radicali fosfonici arată o slabă influență a acestora asupra nucleului benzenic [22]. Orice structură fină găsită în spectrul compusului de bază, este de obicei, nealterată de prezența grupării fosfonice.

Spectrele în UV în soluție apoasă. Aceste spectre s-au executat la diferite valori de *p*H și concentrații de $2 \cdot 10^{-3}$M; pentru esterul α-*p*-CFABF care s-a dizolvat în mediu slab alcalin, s-a făcut o concentrație de $2,5 \cdot 10^{-5}$ m. Citirile probelor s-au efectuat la un spectrofotometru UV-VIS cu înregistrare automată în domeniul 54000—13000 cm^{-1}, în cuve de 1 cm și la viteza 1x.

Esterii EABF, PABF, *n*-BABF și izo-BABF în soluții apoase prezintă patru maxime de absorbție la 252 nm, 257 nm, 261 nm și 267,4 nm (fig. 6). Maximele de la 252 nm și 257 nm se mențin atît în mediu acid, cît și alcalin, în timp ce maximele de la 261 nm și 267,4 nm prezintă un efect hipocrom în mediu alcalin. Maximul de la 261 nm, în aceste condiții, prezintă și o ușoară deplasare batocromă (fig. 7).

În figura 8 se prezintă spectrul esterului α-*p*-CFABF înregistrat în concentrație de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, în domeniul de *p*H cuprins între 1,6—11,05.

Aceste modificări se datoresc probabil ionizării grupării hidroxil din radicalul fosfonic și al grupării —COOH cu apariția posibilității de rezonanță dintre cei doi oxigeni, unul dublu legat și altul simplu legat, cu o tranziție de tip p-π și $\pi \rightarrow \pi^*$.

Maximele de la 252 nm și 257 nm le putem atribui nucleului benzenic din moleculă, electronilor π ai acestuia care pot produce tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$.

Spectrele în UV în solvenți organici. În soluții de etanol absolut și în concentrații de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M și $5 \cdot 10^{-3}$ M, esterii EABF, PABF, *n*-BABF și izo-BABF prezintă maxime de absorbție la 254 nm, 259 nm, 263,1 nm și 268 nm. Monoesterul etilic al acidului α-*p*-CFABF în soluție de etanol absolut, în concentrație de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M prezintă două maxime de absorbție de aceeași intensitate la 206 nm și 294,1 nm.

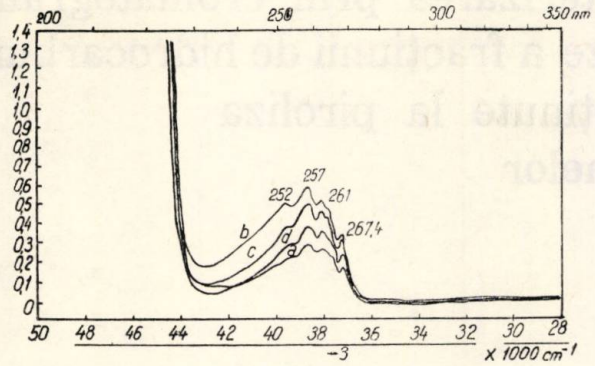


Fig. 6. Spectrele în UV în soluţii apoase 2.10^{-3} M, cuva de 1 cm, ale esterilor monoetilici ai acizilor: *a* — EABF *p*H 5; *b* — PABF *p*H 5, 25; *c* — *n*-BABF *p*H 5,20; *d* — izo-BABF *p*H 5,70.

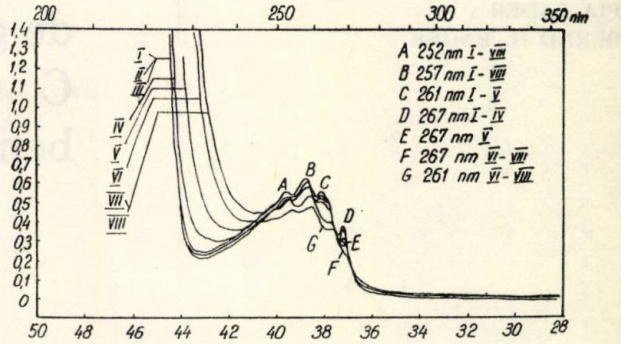


Fig. 7. Variaţia absorbanţei în UV, în funcţie de *p*H a soluţiei apoase $2-10^{-3}$ M a esterului PABF: *I* — 1,70; *II* — 2,45; *III* — 5,25; *IV* — 6,20; *V* — 8,45; *VI* — 9,20; *VII* — 10,25; *VIII* — 12,25.

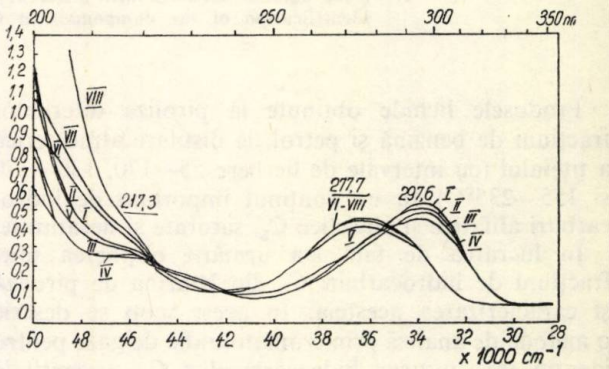


Fig. 8. Variaţia absorbanţei în UV, în funcţie de *p*H, a soluţiei apoase de concentraţie $2,5 \cdot 10^{-5}$ m a esterului α-*p*-CFABF: *I* — 1,60; *II* — 2,30; *III* — 3,45; *IV* — 4,10; *V* — 6,05; *VI* — 7,05; *VII* — 10,05; *VIII* — 11,05.

Concluzii

S-au studiat spectrele în IR, RMN şi UV ale unor esteri etilici aminofosfonici derivaţi de la benzaldehidă, evidenţiindu-se absorbanţele caracteristice grupărilor existente în moleculă.

Analiza spectrală în infraroşu a arătat că aceşti esteri se prezintă sub formă amfionică, întrucît s-au găsit vibraţiile de valenţă pentru grupările amină secundară neprotonată şi protonată la 3450—3320 cm^{-1} şi respectiv 1620—1600 cm^{-1} (de deformare).

De asemenea se pot atribui următoarele bande de vibraţii de valenţa radicalilor: $P\langle^{O}_{O}$ la 1310—1300 cm^{-1} şi 970—960 cm^{-1} P—OH la 2420 cm^{-1}, P=O la 1230 cm^{-1} şi 1150—1070 cm^{-1} împreună cu vibraţiile de deformare de la 570—550 cm^{-1}.

Spectrele în RMN au confirmat semnalele protonilor grupărilor —NH— şi —OH la $\delta = 10,73$—8,43 p.p.m., şi ale protonilor nucleelor benzenice din poziţia „orto" faţă de un substituent la $\delta = 7,33$—7,31 p.p.m. Semnalele protonului din radicalul benzilic arată un cuplaj cu atomul de fosfor, mai mare la compusul izo-BABF şi existente la $\delta = 4,23$—4,18 p.p.m.

De asemenea se pot menţiona cuartetele de la $\delta = 3,58$—3,48 p.p.m. care se atribuie grupărilor metilenice din radicalii $\geqslant P—OC_2H_5$, sau semnalele protonilor din radicalii alchilici.

În UV, compuşii studiaţi prezintă două absorbanţe mai pronunţate la 257 şi 261 nm şi două mai reduse la 252 şi 267,4 nm, care îşi schimbă intensitatea la variaţii de *p*H.

Bibliografie

1. Freedman L. D., Doak, G. O., Chem. Revs. 57, 1957, p. 482.
2. Purdelea D., Vîlceanu R., Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui. Ed. Acad. RSR, 1965, p. 439.
3. Berlin D. K., J. Org. Chem. 33, 1968, p. 3090.
4. Dupuy B., Garrigon-Lagrange G., J. Phys. Chim. 65, 1968, p. 632.
5. Giron-Forest D., Thèse, Lyon, 1970.
6. Zhadanov B. V., Dyatlova N. M., Zh. Fiz. Khim 43, 1969, nr. 3, p. 744. CA. 1969, 71,29942 k.
7. Horiguchi M., Kandatsu M., Nature 184, 1959, p. 901.
8. Schimisu H., Kakimoto M., Nakajima T., Kanzawa A., Sand J., Nature 207, 1965, p. 1197.
9. Alhadeff J. A., Daves G. D. Jr., Biochemistry 9, 1970, p. 4867.
10. LePogam J., Jensen, H., Neuzil E., Garrigon-Lagrange, G., Bull. Soc. Chim. France 12, 1973, p. 3389.
11. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta 20, 1964, p. 489.
12. Thomas L. C., Chittenden R. A., Spectrochim. Acta 20, 1964, p. 467.
13. Daasch L. W., Smith D. C., J. Chem. Phys. 19, 1951, p. 22.
14. Zuchi Gh., Mavrodin Al., Rev. Chimie 26, nr. 12, 1975, p. 986.
15. Daasch L. W., Smith D. C., Anal. Chem. 23, 1951, p. 853.
16. Bell J. V., Heisler J., Tannenbaum H., Goldenson, J., J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, p. 5185.
17. Thomas L. C., Chem. and Ind. 1957, 198.
18. Corbridge D. E. C., Lowe E. J., J. Am. Chem. Soc. 1954 4555.
19. Harvey R. B., Mayhood J. E., Can. J. Chem. 33, 1955, p. 1552
20. McIvor R. A., Grant G. A., Hubley C. E., Can. J. Chem. 1956, 34, p. 1611.
21. Richard J. J., Burke K. E., O'Laughlin J. W., Banks C. V., J. Am. Chem. Soc. 83, 1961, p. 1722.
22. Jaffé H. H., Freedman L. D., J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p. 1069,

* * *

ELENA CHIVULESCU
MARIN TOADER
PIA BADER
BERND D. BADER

Caracterizarea prin cromatografie de gaze a fracţiunii de hidrocarburi C_5 obţinute la piroliza benzinelor

D.C. 543.544.25:547.315.2

The separation of C_5-hydrocarbon fraction of pyrolysis gasoline by means of high fractionations has been studied and an enreaching of the fraction in some important compounds (*n*-pentenes, isoprene, cyclopentadiene) was carried out. A gas-chromatographic method for the characterization of a C_5-hydrocarbons mixture, using column packings with different polarities was described and applied to the identification of the compounds in C_5 fractions.

Produsele lichide obţinute la piroliza diferitelor fracţiuni de benzină şi petrol de distilare atmosferică a ţiţeiului (cu intervale de fierbere 55—170, 130—170 şi 155—235°C) au un conţinut important de hidrocarburi alifatice şi aliciclice C_5, saturate şi nesaturate.

În lucrarea de faţă s-a urmărit obţinerea unei fracţiuni de hidrocarburi C_5 din benzina de piroliză şi caracterizarea acesteia. În acest scop se descrie o metodă de analiză prin cromatografie de gaze pentru identificarea tuturor hidrocarburilor C_5 susceptibile de a se găsi în produsele de piroliză.

Pentru separarea fracţiunii conţinînd hidrocarburile C_5, benzina de piroliză a fost supusă unei fracţionări pentru îndepărtarea hidrocarburilor alifatice superioare şi a celor aromatice. S-a obţinut astfel o fracţiune de hidrocarburi C_5—C_6 cu un interval de distilare de 20—75°C, avînd un conţinut ridicat de mono- şi diolefine. Această fracţiune a fost supusă în continuare fracţionării înaintate, obţinîndu-se două fracţiuni C_5 cu intervale de distilare 20—50°C şi respectiv 20—38°C. Fracţiunile C_5 obţinute, care au o pondere mai mare în benzina cu interval de distilare 20—75°C decît fracţiunea următoare C_6, au drept componenţi principali *n*-pentanul, 1-pentena, izoprenul şi ciclopentadiena.

Cromatografia de gaze oferă în general metode simple şi rapide de separare a amestecurilor complexe de hidrocarburi în componenţi individuali. În literatura de specialitate se întîlnesc date de analiză cromatografică a hidrocarburilor C_3—C_7, folosind detector cu flacără de ionizare sau conductibilitate termică, în diferite condiţii de lucru [1—8]. În cazul hidrocarburilor C_5 şi C_6, deşi au fost identificaţi cei mai importanţi reprezentanţi ai lor, separarea izomerilor dintr-un amestec complex ridică dificultăţi.

Studiul separării fracţiunii de hidrocarburi C_5 şi identificarea ei pe componenţi individuali prin metoda gaz-cromatografică a ridicat probleme datorită complexităţii amestecului, a punctelor de fierbere şi a proprietăţilor fizico-chimice apropiate. Pentru separare au fost utilizate mai multe faze staţionare cu polarităţi diferite.

Rezultate experimentale şi discuţii

Distilarea produselor de piroliză a fost efectuată pe o coloană de fracţionare din sticlă cu regulator automat de reflux tip Wertheim, cu umplutură de spirale din sticlă de dimensiunea 3 × 3 mm, avînd diametrul coloanei 30 mm, lungimea utilă 40 cm şi un număr de 20 talere teoretice. Raţia de reflux a fost de 1:10. Astfel, dintr-o benzină cu un conţinut iniţial de 30—35% hidrocarburi aromatice s-a ajuns la un conţinut de 2—3% în fracţiunea 20—75°C. Fracţionarea benzinei cu interval de fierbere 20—75°C s-a efectuat pe o coloană de sticlă cu regulator automat de reflux tip Wertheim, cu umplutură de spirale din oţel cu dimensiunea 1,5 × 1,5 mm, avînd diametrul coloanei 30 mm şi înălţimea utilă 50 cm. Raţia de reflux folosită a fost de 1:20, iar numărul de talere teoretice 40. S-a obţinut o fracţiune C_5 cu un conţinut redus de hidrocarburi alifatice C_6 şi lipsită de hidrocarburi aromatice. Fracţionarea înaintată a benzinei, în vederea obţinerii unei fracţiuni înguste C_5, a fost realizată pe o coloană de fracţionare tip Haage, prevăzută cu bandă spirală rotativă, avînd un număr de talere teoretice egal cu 100. S-a utilizat o raţie de reflux 1:50. Pentru refluxarea şi colectarea fracţiunilor joase, răcirea a fost realizată prin circulare de metanol la —10°C prin criostat. Fracţiunea C_5 obţinută, cu interval de fierbere 20—38°C, are un conţinut foarte mic de hidrocarburi C_6.

Determinările gaz-cromatografice s-au efectuat pe un cromatograf analitic tip Carlo Erba model GT 200, utilizîndu-se un detector cu flacără de ionizare. Gazul purtător a fost azotul cu un debit de 30 ml/minut, iar cantitatea de probă injectată a fost de 0,5 µl. Atît proba de analizat, cît şi seringa de injectare au fost răcite într-un criostat la —10°C. Temperatura de lucru la coloană este de 30°C. Încercările s-au efectuat pe coloane cromatografice cu diferite tipuri de umpluturi prezentate în tabelul 1. Ca faze staţionare s-au utilizat produse ale firmei Carlo Erba, iar ca etaloane, hidrocarburi de înaltă

puritate, produse ale firmelor Fluka şi Merck. Condiţiile de lucru sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COLOANELE CROMATOGRAFICE UTILIZATE ŞI CONDIŢIILE DE LUCRU

Tip de umplutură	Umplutura coloanei	Lungimea coloanei, m	Diametrul interior, mm	Detector	Debit azot, ml/min	Durata analizei, min
I	Etilenglicol 40% + sol. $AgNO_3$ 0,3 M/Celite C22, 0,3–0,6mm	3	4	F.I.D.	30	30
II	β, β'-Oxidipropionitril 25%/ Celite C22, 0,3–0,6 mm	5	2	F.I.D.	30	40
III	UCON 15%/ Chromosorb P silanizat, 0,6–0,8 mm	5	4	F.I.D.	30	60
IV	Silicon E 301/ Celite C22, 0,3–0,6 mm	5	4	F.I.D.	30	30
V	Dimetilsulfolan 20%/Celite C22, 0,3–0,6 mm	10	2	F.I.D.	30	50

Primele încercări au fost efectuate pe o coloană de etilenglicol + $AgNO_3$ (tip de umplutură I), urmărindu-se separarea pe baza constantelor de stabilitate diferite ale complecşilor π care se formează între ionul de Ag^+ şi dubla legătură olefinică. Datorită complexităţii amestecului, separarea cromatografică nu este optimă.

Separarea pe coloana cu tip de umplutură II a unui amestec sintetic de hidrocarburi C_5, format din pentene, ciclopentan, pentadiene, ciclopentadienă şi hidrocarburi parafinice C_5, a dat rezultate bune, însă în momentul trecerii la analiza fracţiunilor de benzină, separarea componenţilor nu mai este eficace, datorită prezenţei unor izomeri C_6 cu puncte de fierbere apropiate.

Următoarele încercări, efectuate pe coloana cu tip de umplutură III, au dat rezultate mai puţin concludente pentru fracţiunea C_5. Pentenele eluează la timpi de retenţie foarte apropiaţi sau chiar egali, ceea ce face să nu se poată realiza o bună separare a componenţilor. Coloana a dat rezultate mai bune pentru separarea fracţiunii C_6.

Pe coloana cu tip de umplutură IV, nu s-a putut obţine o bună separare a pentenelor. În schimb, s-a realizat o separare bună a hidrocarburilor alifatice C_6 din amestecul cu hidrocarburi C_5.

Cele mai bune rezultate în separarea unei fracţiuni C_5 au fost obţinute pe coloana cu tip de umplutură V. În figura 1 este prezentată cromatograma unui amestec sintetic de pentene, ciclopentan, pentadiene, ciclopentadienă şi hidrocarburi parafinice C_5, utilizînd această coloană. S-a constatat însă că 2-metil-1-butena şi *trans*-2-pentena eluează la acelaşi timp de retenţie. Acest neajuns a fost îndepărtat utilizîndu-se coloana cu tip de umplutură IV, pe care cei doi componenţi s-au separat perfect.

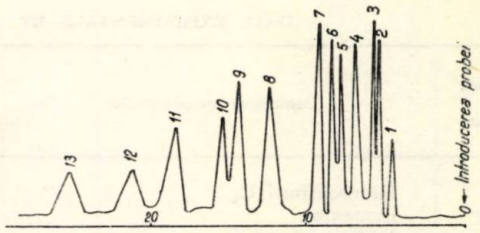


Fig. 1. Separarea amestecului sintetic de hidrocarburi C_5 folosind fază staţionară dimetilsulfolan:
1 — izopentan; *2* — 3-metil-butenă; *3* — *n*-pentan; *4* — 1-pentenă; *5* — 2-metil-1-butenă + trans-2-pentenă; *6* — *cis*-2-pentenă; *7* — 2-metil-2-butenă; *8* — ciclopentan; *9* — izopren; *10* — ciclopentenă; *11* — trans-1,3-pentadienă; *12* — cis-1,3-pentadienă; *13* — ciclopentadienă.

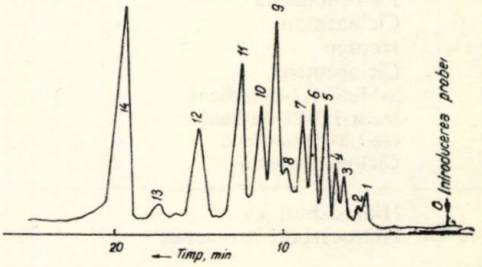


Fig. 2. Separarea fracţiunii 20–75°C, folosind fază staţionară Silicon E 301:
1 — 3-metil-1-butenă; *2* — hidrocarburi C_4; *3* — 2-metil-1-butenă; *4* — trans-2-pentenă; *5* — 1-pentenă + *cis*-2-pentenă; *6* — izopentan; *7* — *n*-pentan; *8* — 2,2-dimetilbutan + 2-metilpentan; *9* — 2,3-dimetilbutan + ciclopentan; *10* — 3-metilpentan + trans-1,3-pentadienă; *11* — *cis*-1,3-pentadienă + hidrocarburi C_6; *12* — metil-ciclopentan + ciclopentenă; *13* — hidrocarburi C_6; *14* — izopren + ciclopentadienă.

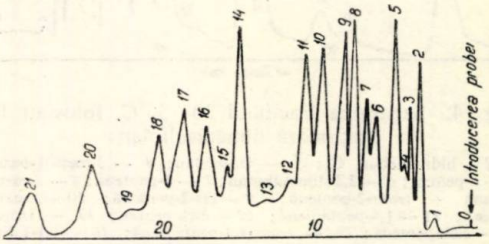


Fig. 3. Separarea fracţiunii 20–75°C, folosind fază staţionară dimetilsulfolan:
1, 2 — hidrocarburi C_4; *3* — izopentan; *4* — 3-metil-1-butenă; *5* — *n*-pentan; *6*—2,2-dimetilbutan; *7*—1-pentenă; *8*—2-metil-1-butenă + *trans*-2-pentenă; *9* — *cis*-2-pentenă; *10* — 2-metil-2-butenă; *11* — 1,4-pentadienă; *12* — ciclopentan; *13* — izoparafină C_6; *14* — izopren; *15* — ciclopentenă; *16* — 3-metil-1,2-butadienă; *17* — trans-1,3-pentadienă; *18* — *cis*-1,3; *19* — hidrocarburi C_6; *20* — ciclopentadienă; *21* — hidrocarburi C_6.

Combinînd rezultatele obţinute prin efectuarea analizei fracţiunii C_5 separat pe fiecare din cele două coloane, cu tip de umplutură IV şi V, s-a putut estima cantitativ un amestec de hidrocarburi C_5.

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate cromatogramele fracţiunii cu intervalul de distilare 20—75°C, formată din hidrocarburi C_5 şi C_6. Au fost utilizate coloanele cu tip de umplutură IV şi V, cu fază staţionară Silicon E 301 şi, respectiv, dimetilsulfolan. Cu ajutorul cromatogramei obţinute pe coloana cu Silicon E 301 (tip de umplutură IV) s-a realizat separarea celor două pentene amintite mai sus şi în acelaşi timp s-a determinat conţinutul de hidrocarburi C_6 din fracţiune.

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE DE ANALIZĂ CROMATOGRAFICĂ A FRACȚIUNILOR C_5

Ordinea de eluție	Denumirea compenentului	Timp de retenție, min	Compoziția fracțiunilor,		Fracțiunea, 20—38°C % vol.
			fracțiunea, 20—75°C	fracțiunea, 20—50°C	
1	Hidrocarburi C_4	4,90	0,39	0,15	—
2	Izopentan	5,83	1,34	2,53	1,33
3	3-Metil-1-butenă	6,25	0,61	1,81	0,56
4	*n*-Pentan	6,41	5,22	8,13	11,55
5	2,2-Dimetilbutan	7,50	2,59	7,21	0,16
6	1-Pentenă	8,00	3,00	4,96	7,69
7	2-Metil-1-butenă	8,50	5,11	7,30	9,30
8	*trans*-2-Pentenă	8,50	1,02	1,40	1,09
9	*cis*-2-Pentenă	8,91	1,50	2,55	5,10
10	2-Metil-2-butenă	9,42	2,53	3,35	2,74
11	1,4-Pentadienă	10,41	5,74	5,14	4,56
12	Ciclopentan	11,91	2,11	0,11	—
13	Izopren	14,33	16,83	28,62	40,18
14	Ciclopentenă	15,00	1,10	0,22	—
15	3-Metil-1,2-butadienă	15,83	4,24	2,60	—
16	*trans*-1,3-Pentadienă	17,66	5,96	4,32	4,73
17	*cis*-1,3-Pentadienă	18,20	2,21	1,51	1,11
18	Ciclopentadienă	23,91	4,23	16,09	9,00
	Hidrocaburi C_6	—	32,28	1,90	0,90
	Hidrocarburi aromatice	—	2,00	—	—

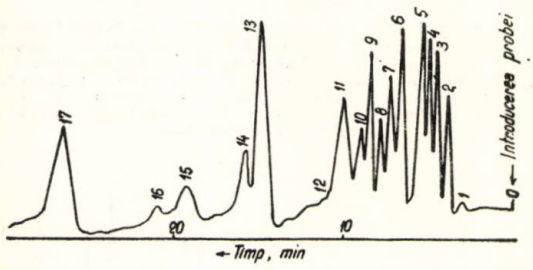


Fig. 4. Separarea fracțiunii 20—50°C, folosind fază staționară dimetilsulfolan:
1, 2 — hidrocarburi C_4; *3* — izopentan; *4* — 3-metil-1-butenă; *5* — *n*-pentan; *6* — 2,2-dimetilbutan; *7* — 1-pentenă; *8* — 2-metil-1-butenă + *trans*-2-pentenă; *9* — *cis*-2-pentenă; *10* — 2-metil-2-butenă; *11* — 1,4-pentadienă; *12* — ciclopentan; *13* — izopren; *14* — ciclopentenă; *15* — *trans*-1,3-pentadienă; *16* — *cis*-1,3-pentadienă; *17* — ciclopentadienă.

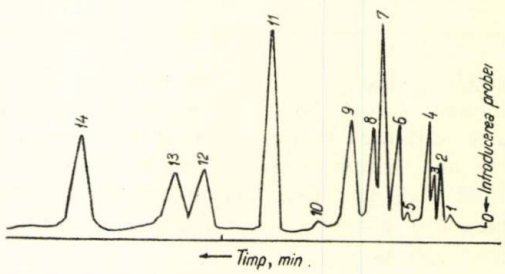


Fig. 5. Separarea fracțiunii 20—38°C, folosind fază staționară dimetilsulfolan:
1 — hidrocarburi C_4; *2* — izopentan; *3* — 3-metil-1-butenă; *4* — *n*-pentan; *5* — 2,2-dimetilbutan; *6* — 1-pentenă; *7* — 2-metil-1-butenă + *trans*-2-pentenă; *8* — *cis*-2-pentenă; *9* — 2-metil-2-butenă; *10* — 1,4-pentadienă; *11* — izopren; *12* — *trans*-1,3-pentadienă; *13* — *cis*-1,3-pentadienă; *14* — ciclopentadienă.

Figurile 4 și 5 prezintă cromatogramele celor două fracțiuni, 20—50°C și 20—38°C, îmbogățite în hidrocarburi C_5.

Ordinea de eluție, timpii de retenție și concentrația componenților pentru cele trei fracțiuni, utilizînd ca fază staționară dimetilsulfolanul, sînt redate în tabelul 2. Timpii de retenție dați în acest tabel au fost măsurați la temperatura de 30°C și la concentrația fazei staționare dată în tabelul 1. Concentrațiile componenților din amestec sînt exprimate în % volumetrice. Deoarece 2-metil-1-butena și *trans*-2-pentena au același timp de eluție pe dimetilsulfolan, concentrațiile lor au fost calculate din cromatogramele obținute pe Silicon E 301. Tot din aceste cromatograme a fost calculat conținutul în hidrocarburi C_6.

Pentru identificarea componenților s-a pornit de la amestecuri sintetice, s-au măsurat timpii de retenție și s-au calculat raporturile acestora.

Concluzii

Cu ajutorul separărilor pe coloane de fracționare cu înaltă eficacitate și a metodei de analiză gaz-cromatografice descrise s-a realizat identificarea și determinarea hidrocarburilor C_5 din benzinele de piroliză.

Fracțiunea îngustă C_5 cu interval de distilare 20—38°C, obținută în final, oferă posibilitatea ca, supusă unor superfracționări, să fie utilizată la valorificarea componenților mai importanți: izopren, *n*-pentan, 1-pentenă și 2-metil-1-butenă.

Bibliografie

1. Criddle, D. W. și Le Tourneau, R. L., Analyt. Chem., **23**, 1951, p. 1620.
2. Dimbat, M., Porter, P. E. și Stross, F. H., Analyt. Chem. 28, 1956, p. 290.
3. Huber, J. F. K. și Keulemans, A. I. K., Z. Analyt. Chem., 205, 1964, p. 263.
4. Polgar, A. G., Holst, J. J. și Groennings, S., Analyt. Chem., 34, 1962, p. 1226.
5. Knight, H. S., Analyt. Chem., 30, 1958, p. 9.
6. Smith, B. și Ohlson, R., Acta Chem. Scand., 17, 1963, p. 436.
7. Doering, C. E. și Hauthal, H. G., J. prakt. Chem., 19, 1962, p. 17.
8. Chauvin, Y., Phung, N. H., Guichard-Loudet, N. Lefebvre, G., Bull. Soc. Chim. France, 1966, p. 3223.

CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
ILEANA NICULESCU
CĂTĂLINA SÎRBU
LILIANA PRECUP

Determinarea urmelor de ioni Ca^{2+} din solvenți organici

D.C. 543.41 : 546.41

The Ca^{2+} ion in the organic solvents has been determined by flamephotometering by using the standard addition method applied in a differentiated way as a function of the miscibility or non-miscibility of the organic solvent with water. The sensibility of the method established was good as it allowed to find traces of Ca^{2+} up to 0.01 p.p.m.

Determinarea urmelor de ioni din solvenții de uz electronic este o problemă stringentă la ora actuală, deoarece un conținut de ioni peste 1 p.p.m. lasă pe suportul electronic degresat cu acești solvenți film de săruri ce degresează circuitul electronic respectiv.

În prezenta lucrare se prezintă o metodă de dozare a urmelor de ioni Ca^{2+} din solvenții organici. Ca și în cazul determinării urmelor de ioni Na^{+} și K^{+} [1, 2] și în determinarea urmelor de ioni Ca^{2+} (sub 1 p.p.m.), nu se puteau folosi metodele chimice obișnuite indicate din abundență în literatură [3—6], ci numai metode fizico-chimice specifice dozărilor de urme.

Dintre metodele fizico-chimice indicate în literatură pentru determinarea urmelor de Ca^{2+} ca, chelatometria amperometrică [7], metode polarografice [8], metode cu schimbători de ioni [9], metode cromatografice [10], spectrografie de absorbție atomică [11, 12], metode flamfotometrice [13—19] s-a considerat ca fiind cea mai indicată metoda flamfotometrică. Alegerea acestei metode s-a datorat nu numai aplicabilității sale foarte vaste dar și faptului că în cazul determinărilor flamfotometrice a urmelor de Ca^{2+} din solvenți organici metoda este deosebit de sensibilă datorită creșterii apreciabile a intensității radiațiilor emise de către atomii de Ca prin adăugarea la combustia gazului și combustia solventului organic, fapt semnalat în literatură de Pungor [20], Gibson, Grossman și Dewoki [21].

În aplicarea metodei flamfotometrice la dozarea urmelor de ioni Ca^{2+} se ivesc nenumărate dificultăți. În primul rînd excitarea atomilor de Ca necesită, după natura materialului analizat, temperaturi de 1500—2850°C care nu mai pot fi obținute cu ajutorul flăcărilor de metan sau butan. Dintre gazele indicate în literatură pentru obținerea flăcărilor foarte calde necesare excitării Ca (20—25), este indicată în cazul de față folosirea acetilenei, ionii Ca^{2+} fiind solubilizați în solvent.

Pulverizarea directă a solventului organic în flacără de acetilenă a dat însă numai flăcări luminoase cu mult fum, care datorită conținutului ridicat de particule incandescente de carbon produceau un spectru continuu și deci erori mari.

În lucrările lui Bruce [26], Baiulescu și Născuțiu [27] s-a găsit menționat că în cazul solvenților care dau flăcări luminoase este indicat a se lucra cu amestecuri solvent-apă în concentrație variind între 25—75% solvent.

Efectuînd determinări cu soluții apoase de solvenți s-au obținut flăcări lipsite de particule de cărbune, constante ca luminozitate și înălțime la o concentrație de solvent organic în soluția apoasă de 10—50% (procente volumetrice).

Chiar în aceste condiții nu se putea însă efectua o flamfotometrare directă a urmelor de Ca^{2+} din solvenți organici diluați cu apă, deoarece devierea acului galvanometric sub influența semnalului electric produs de intensitatea radiației emise de urmele de Ca^{2+} din solvenți era situată la limita inferioară a scalei făcînd determinările imprecise.

Din acest motiv autorii au utilizat în determinarea Ca^{2+} din solvenți metoda adaosului-standard descrisă în literatură de Chow și Thompson [28] pentru determinarea ionilor Sr^{2+} din apa de mare. Această metodă reluată apoi și de alți cercetători [29, 30] constă în adăugarea de cantități crescînde dintr-o soluție-standard mai concentrată (de 2 pînă la 10 ori) în ionul de dozat, la un volum bine determinat din soluție de analizat.

Fiecare probă obținută se supune flamfotometrării și din datele obținute se construiește o curbă de etalonare, avînd în abscisă concentrațiile crescînde ale ionului de determinat din adaosul de soluție-standard, iar în ordonată diviziunile corespunzătoare citite la galvanometrul aparatului. În cazul cînd curba de etalonare este o dreaptă, se obține prin extrapolare concentrația ionului căutat în proba de analizat.

Metoda flamfotometrică de dozare a urmelor de ioni Ca^{2+} a fost aplicată solvenților analizați în mod diferențiat în funcție de miscibilitatea sau nemiscibilitatea solventului organic cu apa. În prealabil metoda flamfotometrică prin adaos de soluție-standard, a fost verificată pe soluție de concentrații cunoscute în ioni Ca^{2+}.

Verificarea metodei

În tabelul 1 sînt trecute datele de lucru și rezultatele obținute la verificarea metodei pentru o soluție de analizat de 1p.p.m. Ca^{2+}, utilizînd ca soluție standard de adaos, soluție de 5 p.p.m. Ca^{2+}.

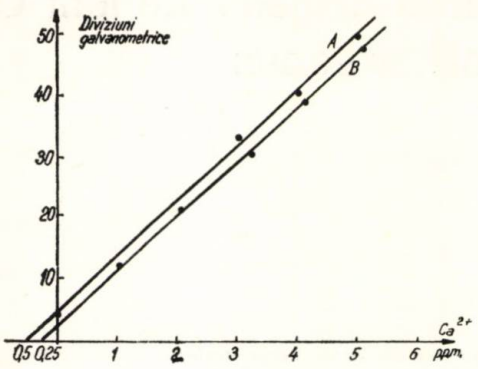


Fig. 1.

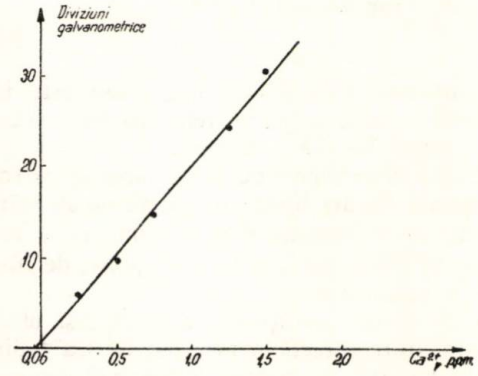


Fig. 2.

Proporţiile de soluţie-standard şi apă bidistilată adăugate la cei 5 ml soluţie de analizat (volumul soluţiei de analizat se menţine constant în toate probele) au fost astfel alese ca să conducă la acelaşi volum final, 10 ml.

Tabelul 1

Nr. crt.	Soluţie de analizat (1 p.p.m. Ca^{2+}), ml	Soluţie-standard (10 p.p.m. Ca^{2+}), ml	Apă bidistilată, ml	Concentraţia Ca^{2+} în soluţia de probă provenit din soluţia-standard	Diviziuni galvano-metrice
1	5	0	5	0	4
2	5	1	4	1	16
3	5	2	3	2	22
4	5	3	2	3	33
5	5	4	1	4	41
6	5	5	0	5	50

Presiunile de acetilenă — 0,35 atm şi de aer — 0,25 atm s-au menţinut constante în toate verificările. Cu datele din tabelul 1 s-a construit curba de calibrare *A* din figura 1, şi prin extrapolare s-a obţinut concentraţia Ca^{2+} din probele analizate, care prin diluare la dublu cu soluţia-standard şi apă bidistilată şi-a înjumătăţit concentraţia:

$$C = \frac{1}{2} = 0{,}5 \text{ p.p.m.}$$, fapt dedus şi experimental.

Curba *B* din figura 1 reprezintă verificarea făcută pentru o soluţie de analizat de 0,5 p.p.m., care prin adaos de soluţie-standard în cantităţi crescînde şi apă bidistilată, s-a diluat la dublu, astfel că prin extrapolarea dreptei reprezentînd devierile acului galvanometric în funcţie de concentraţia soluţiei-standard din probă a condus la o concentraţie pe jumătate: 0,25 p.p.m.

Cu ajutorul flamfotometrului Zeiss utilizat, s-au obţinut rezultate satisfăcătoare pînă la concentraţii de 0,1 p.p.m. Ca^{2+} sau 10^{-7} g/ml, erorile relative fiind în acest caz mai mici de 1%. Sub concentraţia de 0,1 p.p.m. Ca^{2+}, determinările se mai pot efectua, însă eroarea este mai mare (1—5%).

Determinarea ionilor Ca^{2+} din solvenţii miscibili cu apă

Alcoolul metilic. În cazul acestui solvent, flăcările cele mai bune s-au obţinut pentru amestecurile metanol-apă în proporţie de 1:1.

Pentru aceasta la 5 ml metanol s-a adăugat soluţie-standard (5 p.p.m. Ca^{2+}) şi apă bidistilată într-o asemenea proporţie ca să se ajungă la un volum final de 10 ml — fiecare probă supunîndu-se flamfotometrării la o presiune a acetilenei de 0,35 atm şi a aerului de 0,25 atm. În figura 2 este reprezentată dreapta dependenţei diviziunilor galvanometrice de concentraţie Ca^{2+} din soluţia-standard, din care s-a obţinut prin extrapolare concentraţia Ca^{2+} din metanol 0,06 p.p.m. care înmulţită cu doi dă concentraţia iniţială 0,12 p.p.m. Analog se poate determina şi Ca^{2+} din alcoolul etilic la o diluţie cu apa şi soluţia-standard de adaos de 1:1.

Tabelul 2

Nr. probă	Alcool izopropilic, ml	Soluţie standard 1 p.p.m., ml	Apă bidistilată, ml	Concentraţia Ca^{2+} în sol. finală provenit din soluţia-standard	Diviziuni galvano-metrice
1	2	0	18	0,00	4
2	2	1	17	0,05	7
3	2	2	16	0,10	10
4	2	3	15	0,15	13
5	2	4	14	0,20	17
6	2	5	13	0,25	20
7	2	6	12	0,30	23
8	2	7	11	0,35	26
9	2	8	10	0,40	28

Alcoolul izopropilic. Acest solvent arde în amestec cu acetilenă dînd o flacără cu mult fum chiar cu exces mare de aer. Pentru a înlătura acest inconvenient a fost necesară o diluare mai mare cu apă, efectuîndu-se determinările pentru soluţii alcool izopropilic—apă în proporţie de 1:10. Pentru exemplificare se dau în tabelul 2 datele de lucru şi rezultatele obţinute în una din aceste determinări.

În toate determinările presiunea acetilenei s-a menţinut la 0,3 atm şi a aerului la 0,3 atm, iar diafragma flamfotometrului a fost deschisă la maximum. Din graficul de etalonare obţinut şi ţinînd seamă de raportul de diluare s-a dedus concentraţia în ionii Ca^{2+} de 0,06 p.p.m.

Analog se dozează şi Ca^{2+} din acetonă utilizînd o diluare a acestui solvent cu soluţia-standard şi apa bidistilată de 1:5.

Determinarea ionilor Ca^{2+} din solvenţii nemiscibili cu apa

Pentru solvenţii nemiscibili cu apa (benzen, xilen, tricloretilenă) aplicarea directă a metodei adaosului-standard nefiind posibilă, s-a efectuat în prealabil o extracţie într-un volum mic de apă bidistilată a ionilor Ca^{2+} conţinuţi în aceşti solvenţi după care extractul apos s-a supus flamfotometrării folosind metoda adaosului-standard. În continuare se prezintă modul de lucru şi datele obţinute pentru solvenţii analizaţi.

Benzen. Într-o pîlnie de separare de 500 ml, s-au introdus 250 ml benzen şi 10 ml apă bidistilată. Conţinutul pîlniei s-a agitat energic prin scuturare timp de 10 minute. S-a lăsat să se separe fazele şi stratul apos separat s-a colectat într-un balon cotat de 25 ml. S-a repetat apoi extracţia Ca^{2+} din benzen cu 10 ml apă bidistilată, separîndu-se cel de al doilea extract apos în balonul de 25 ml. Deşi verificările experimentale au arătat că chiar de la a doua extracţie, conţinutul în Ca^{2+} în extractul apos separat, s-a colectat într-un balon cotat de 25 ml. S-a repetat apoi extracţia Ca^{2+} din benzen cu încă 10 ml apă bidistilată, separîndu-se cel de al doilea extract apos în balonul de 25 ml. Deşi verificările experimentale au arătat că chiar de la a doua extracţie, conţinutul în Ca^{2+} în extractul apos este neglijabil, pentru mai multă siguranţă s-a efectuat şi a treia extracţie cu 5 ml apă bidistilată. După aducerea la semn şi omogenizare se iau probe de cîte 4 ml extract apos la care se adaugă cantităţi crescînde de soluţie-standard de adaos (s-a folosit o soluţie standard 5 p.p.m. Ca^{2+} adăugată în proporţiile 0, 1, 2, 3, 4 ml la 5 probe de 4 ml extract apos) şi apoi se completează fiecare probă cu apă bidistilată pînă la un volum final de 10 ml. Aceste probe s-au supus flamfotometrării la o presiune de acetilenă de 0,3 atm şi o presiune de aer de 0,2 atm, diafragma fiind deschisă la maximum.

În figura 3 este reprezentat graficul obţinut prin extrapolarea căreia s-a obţinut concentraţia Ca^{2+} în benzen.

Ţinînd seamă de diluarea Ca^{2+} în extractul apos de flamfotometrare în proporţie de $\frac{10}{4}$ precum şi de concentrarea anterioară prin extracţie în raportul $\frac{25}{250}$ concentraţia Ca^{2+} în benzen este dată de produsul:

$$1{,}4 \cdot \frac{10}{4} \cdot \frac{25}{250} = 0{,}35 \text{ p.p.m. } Ca^{2+}.$$

Xilen. Analog modului de lucru folosit la determinarea Ca^{2+} din benzen, s-au efectuat şi determinările de Ca^{2+}, din xilen. Concentraţia obţinută prin extrapolare multiplicată cu raportul de diluare şi cel de concentrare, dă concentraţia Ca^{2+}:

$$0{,}7 \cdot \frac{10}{4} \cdot \frac{25}{250} = 0{,}175 \text{ p.p.m. } Ca^{2+} =$$

$$= 0{,}175 \text{ mg } Ca^{2+}/\text{ml xilen}$$

Tricloretilena prelucrată în condiţii absolut analoage benzenului a dat prin extrapolarea graficului

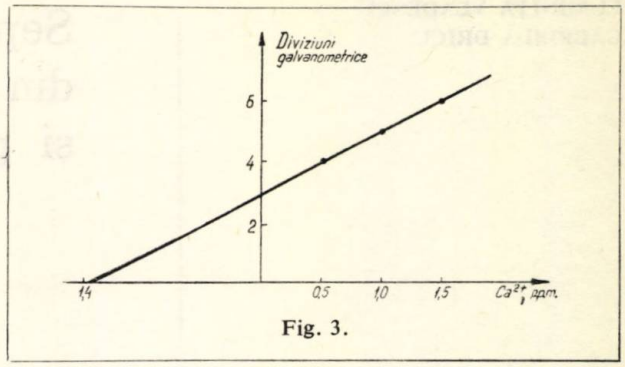


Fig. 3.

o concentraţie de Ca^{2+}:

$$0{,}2 \cdot \frac{10}{4} \cdot \frac{25}{250} = 0{,}05 \text{ p.p.m. } Ca^{2+}.$$

Concluzii

Determinarea Ca^{2+} folosind metoda flamfotometrică cu soluţie-standard apoasă de adaos este cea mai indicată pentru determinarea Ca^{2+} din solvenţii organici fiind mult mai rapidă şi precisă decît multe alte metode fizico-chimice indicate în literatură pentru acest ion.

Sensibilitatea metodei în cazul utilizării flamfotometrului Zeiss este de 0,01 p.p.m. s-au 10^{-8} g/ml.

Cu flamfotometre mai perfecţionate (cu reţea şi monocromator) se pot atinge sensibilităţi mai mari de ordinul 10^{-9}—10^{-10} g/ml.

Bibliografie

1. Bejan, C., Cătuneanu, R., Niculescu, I., Rev. Chim. 26, nr. 4, 1975, p. 335.
2. Bejan, C., Cătuneanu R., Niculescu, I., Rev. Chim. nr. 6, 1976, p.
3. Charlot, G., Les methodes de la Chemie analitique, Ed. Masson Paris, 1966.
4. Vogel, A., Qantitative inorganic Analysis, Longmans, London. 1961.
5. Cristian, G. D., Knoblock, E. G., Purdy W. C., Anal. Chem. 37, nr. 2, 1966, p. 292.
6. Luke, C. L., Anal. Chim. Acta. 32, nr. 3, 1965, p. 221.
7. Richardson, M. L., Talanta, 10, 1963, p. 103.
8. Skobets, V. D., Skobets, E. M., Chrnyi, V. A., Ukr. Khim. Zh. 30, nr. 10, 1964, p. 1094.
9. Olsen, Eg. Anal. Chem. 36, nr. 13, 1964, p. 2061.
10. Tomislev. J. J., Celep, M. B., Zambica, L., Radusoh, L. D. Glasnik, hem. Drustova Beograd, 28, nr. 3—4, 1963, p. 201.
11. Ramakrishna, T. V., Robinson, J. W., West, P. W. Anal. Chim. Acta, 36, nr. 1. 1966, p. 57.
12. Dickson, R. E., Johnson, C. M., Appl. Spectry, 20, nr. 4. 1960, p. 214.
13. Pitt, E. E. H., Analyst, 88, 1963, p. 399.
14. Yofe J. Avnik, R., Stiller, M., Anal. Chem. Acta, 28, 1963. p. 331.
15. Rains, T. C., Zittel, H. E., Ferguson, M., Talanta, 10, 1963, p. 367.
16. Lyutii, A. I., Nesterko, N. A., Rossikhin, V. S., Tsikora, I. L., Ukr. Tiz. Zh. 6, 1962, p. 1218.
17. Shouzow Fukushima, Mikrochim. Acta. 1959, p. 596.
18. Rains, T. C., Zittel, H. E., Am. chem. Soc. Div. Water Waste Chem. Preprints, 1961, p. 49.
19. Cirulis, V., Zavodsk Lab., 28, 1962, p. 1083.
20. Pungor, F., Flamphotometry Theory, Ed. Akad. Kiado-Budapest, 1967.
21. Gibson, J. St., Grossman, W. E., Devoki, W., Anal. chem. 35, nr. 3, 1963, p. 266.
22. Pungor, E., Hegedus, A. J., Mikrochim Acta. 1960, p. 87.
23. Slawin, W., Venghiattis, A., Manning D.C., At. Absorbition News letter 5, nr. 4, 1965, p. 84.
24. Harry, C., Mandell, Jr., US 3-088, 808 (Cl-23-230), 1963, Appl. Oct. 28, 1957.
25. Janin, A., Bouvier, A., Mathais, H., Colloq. Spectros. Intern. 9-th. Lyons. nr. 2, 1961, Publ. 1962, p. 273.
26. Bruce, F. B., And. Chem. 1963, 35, nr. 3, p. 372.
27. Baiulescu, G. E., Născuţiu, T., Metode fizice de analiză a urmelor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974, p. 58.
28. Chow, J. J., Thompson, T. G., Anal. Chem. 27, 1955, p. 18.
29. Welcher, J. F., Standard Methods of Chemical Analysis, Van Nostrand Co, Inc. Princeton New-Jersey 1961.
30. Barnard, A. J., Chayen, R., Modern Methods of Chemical Analysis, Mc. Graw-Hill Publ. Comp. London 1965.

▲ ▲ ▲

LUMINIȚA VLĂDESCU
GABRIELA DRICU

Separarea titanului și a zirconiului din nisipuri concentrate și preconcentrate. I

D.C. 543.42.062:546.821.83

The authors suggest for the separation of titanium and zirconium from concentrated and preconcentrated titanium sands in view of their quantitative determination the use of the ionic change between a NH_4^+ form of a strong acid cation exchange resin and different *p*H solution containing 4% ascorbic acid.
The method gives the possibility of obtaining pure fractions of titanium, zirconium and vanadium and has the advantage that the ascorbic acid has a double meaning: agent of complexation and colour reagent for the spectrophotometric determination of titanium in the effluent.

Formarea combinațiilor complexe ale titanului cu acidul ascorbic [1] a fost folosită atît pentru determinarea spectrofotometrică, cît și pentru separarea lui cu ajutorul rășinilor schimbătoare de anioni [2, 3]. Acidul ascorbic a fost folosit și pentru separarea zirconiului de Fe, Ba, Cr [4] și a vanadiului de Mo și W [5], prin schimb anionic.

În vederea separării în scopuri analitice a titanului și a zirconiului din nisipuri concentrate și preconcentrate, în care se găsesc într-o cantitate mai mare decît elementele însoțitoare, s-au căutat condiții mai economice în care acestea din urmă să fie fixate într-o rășină schimbătoare de cationi, iar titanul și zirconiul să treacă în efluent.

În această lucrare se propune folosirea schimbului ionic între o rășină schimbătoare de cationi în forma NH_4^+ și soluții ce conțin acid ascorbic 4%, de diferite concentrații ale ionilor de hidrogen. Într-o primă etapă se realizează separarea titanului, a zirconiului și a vanadiului de elementele Fe, Cr, Mn, Al, Ca, Mg, Na și K, care sînt reținute de către cationit, în prezență de acid ascorbic, la pH = 4. Prin acidularea soluției-efluent și trecerea ei din nou printr-o rășină în forma NH_4^+, titanul este singurul care nu se fixează și poate fi determinat cantitativ, direct, prin spectrofotometrarea soluției-efluent. Elementele Zr și V se pot elua apoi succesiv cu H_2SO_4 0,5 M și, respectiv, HCl 2 M. Metoda permite obținerea de fracțiuni pure de titan, zirconiu și vanadiu și prezintă avantajul că acidul ascorbic joacă un dublu rol, de agent de complexare și de reactiv de culoare pentru titan.

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Rășinile schimbătoare de cationi puternic acide: Dowex-50W, X8 și Vionit CS-3.
— Soluții cu titru cunoscut al ionilor TiO^{2+}, ZrO^{2+}, VO_2^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.
— Acid ascorbic (UMB)
— Violet de pirocatehină (Reanal)
— Soluții de HCl, H_2SO_4, NH_4Cl, NH_3 (Reactivul Buc.)
— Soluție 10^{-2}M de Complexon III (Serva)
— Murexid, Eriocrom negru T, acid sulfosalicilic
— Cromazorol, Sα, α′-dipiridil
— Spectrofotometru SPEKOL
— pH-metrul MV-11 S
— Fotometrul de flacără Carl Zeiss-Jena

Elementele studiate au fost determinate: spectrofotometric, în cazul titanului (cu acid ascorbic [2]), zirconiului și vanadiului (cu Violet de pirocatehină [6]), aluminiului (cu Cromazorol S [7]), fierului (II) (cu α, α′-dipiridil [8]) și manganului [8], complexonometric, prin titrare cu Complexon III în cazul fierului (III), cromului, calciului și magneziului [9] și prin fotometria flacării, în cazul sodiului și potasiului.

Pentru separări s-au folosit coloane de sticlă de 20 cm lungime, cu diametrul de 1 cm, în care s-au introdus 2,5—4 g din rășinile schimbătoare de cationi. Acestea au fost umflate în apă, spălate cu HCl 7 M și apoi cu apă pînă la reacție negativă pentru ionul Cl^-, după care s-au adus în forma NH_4^+ cu ajutorul unei soluții de NH_4Cl 10%. S-a considerat că rășina a trecut total în forma NH_4^+, cînd pH-ul soluției-efluent a devenit egal cu al soluției de NH_4Cl 10%, după care s-a spălat din nou cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionul Cl^-. Separările au fost realizate atît pe rășina Dowex-50, WX8 cît și pe cationitul de fabricație românească Vionit CS-3.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-a studiat influența pH-ului și a formei ionice a rășinii asupra reținerii în cationit a combinațiilor complexe ale titanului, zirconiului, vanadiului și fierului, în prezență de acid ascorbic 4%.

Tabelul 1

INFLUENȚA FORMEI IONICE A RĂȘINII ȘI A *p*H-ului ASUPRA FIXĂRII ELEMENTELOR Ti(IV), Zr(IV), V(V) ȘI Fe(III) ÎNTR-O RĂȘINĂ SCHIMBĂTOARE DE CATIONI, ÎN PREZENȚĂ DE ACID ASCORBIC 4%.

*p*H	Forma ionică a rășinii	Ti(IV)		Zr(IV)		V(V)		Fe(III)	
		introdus, mg	eluat, mg	introdus, mg	eluat, mg	introdus, mg	eluat, mg	introdus, mg	eluat, mg
0,2	NH_4^+	0,210	0,204	0,912	0,151	0,510	0,100	0,56	0,51
0,5	NH_4^+	0,210	0,210						
1,3	H^+	0,210	—	0,912	—	0,510	—		
1,3	NH_4^+	0,210	0,206	0,912	—	0,510	—		
2,3	H^+	0,210	—	0,912	—	0,510	—		
2,3	NH_4^+	0,210	0,208						
4	H^+	0,210	—	0,912	—	0,510	—		
4	NH^+	0,210	0,200	0,912	0,899	0,510	0,495	0,56	—
8,6	H^+	0,210	—	0,912	—	0,510	—		
8,6	NH_4^+	0,210	0,170	0,912	0,900	0,520	0,535		

Din tabelul 1 se vede că titanul este reținut de către o rășină schimbătoare de cationi în forma H^+ pe întregul domeniu de *p*H, dar trece cantitativ în efluent cînd se folosește cationitul în forma NH_4^+. Fierul s-a dovedit a fi reținut în rășină la *p*H = 4, dar trece în efluent în medii mai acide, în timp ce zirconiul și vanadiul au o comportare contrară.

Deci, pentru ca elementele Ti, Zr și V să treacă în efluent, iar fierul să rămînă fixat în cationit, trebuie să se lucreze la *p*H = 4, cu rășini schimbătoare de cationi în formă diferită de H^+, de exemplu NH_4^+.

Se poate considera că influența atît de puternică a formei ionice a rășinii asupra comportării la schimb cationic a titanului se datorește competiției dintre echilibrele care au loc succesiv în soluție și, respectiv, rășină, echilibre care sînt dependente de $[H^+]$. Astfel, în soluție, în prezență de acid ascorbic (RH_2), se formează diferite combinații complexe în funcție de *p*H [1]:

$$\begin{aligned}
&p\mathrm{H} = 1 && \mathrm{TiO^{2+}} + \mathrm{RH_2} \rightleftharpoons \mathrm{TiO(RH)^+} + \mathrm{H^+} \\
&p\mathrm{H} = 1{,}6 && \mathrm{TiO^{2+}} + 2\mathrm{RH_2} \rightleftharpoons \mathrm{TiO(RH)_2} + 2\mathrm{H^+} \quad (\mathrm{I}) \\
&p\mathrm{H} = 1{,}6-2{,}2 && \mathrm{TiO(RH)^+} + \mathrm{RH_2} \rightleftharpoons \mathrm{TiOR_2^{2-}} + 3\mathrm{H^+} \\
&p\mathrm{H} = 2{,}5 && \mathrm{TiO(RH)_2} + \mathrm{RH_2} \rightleftharpoons \mathrm{TiR_3^{2-}} = \mathrm{H_2O} + 2\mathrm{H^+} \\
&p\mathrm{H} = 3{,}7-4{,}5 && \mathrm{TiOR_2^{2-}}\ ;\ \mathrm{TiR_3^{2-}}
\end{aligned}$$

Soluțiile de probă sînt aduse la *p*H = 4 cu ajutorul amoniacului, astfel încît prin trecerea lor prin rășină are loc schimbul ionic:

$$(\mathrm{H^+})_R + (\mathrm{NH_4^+})_S \rightleftharpoons (\mathrm{H^+})_S + (\mathrm{NH_4^+})_R \qquad (\mathrm{II})$$

iar ionii H^+ apăruți în soluție determină deplasarea echilibrelor (I) de la dreapta spre stînga, adică spre formarea complecșilor inferiori, ajungîndu-se pînă la cei încărcați electric pozitiv, (cationi) ceea ce conduce la fixarea titanului în cationit. În cazul folosirii rășinilor în forme diferite de H^+, aceste fenomene nu mai au loc. Este de preferat folosirea formei NH_4^+, deoarece acest ion se va găsi și în soluție, fiind utilizat pentru reglarea *p*H-ului și, pe baza principiului excluziunii ionice, se împiedică apariția de modificări în compoziția fazei soluție.

A fost studiată, de asemenea, comportarea elementelor Al(III), Cr(III), Mn(II), Ca(II), Mg(II), Na(I) și K(I) (a căror prezență în nisipurile studiate a fost pusă în evidență spectrografic) în condițiile de lucru găsite ca optime pentru separarea titanului, zirconiului și vanadiului de fier. S-a constatat că toate aceste elemente au fost integral reținute în rășină. Ele au fost apoi eluate cu concentrații de HCl mai mari de 4 N și, folosind metode de determinare potrivite, s-a regăsit întreaga cantitate introdusă inițial în rășină.

Deci, lucrînd la *p*H = 4, în prezență de acid ascorbic 4% drept agent de complexare, elementele titan, zirconiu și vanadiu nu sînt reținute de către o rășină schimbătoare de cationi în forma NH_4^+, și trec cantitativ în efluent, în timp ce toate celelalte elemente care le însoțesc sînt fixate în cationit, făcînd astfel posibilă separarea.

Pentru verificarea condițiilor de lucru stabilite, s-au trecut prin coloana cu rășină în formă NH_4^+ probe conținînd cantități cunoscute de Ti, Zr, V, Fe, Cr, Al, Mn, Ca, Mg, Na și K, în prezență de acid ascorbic 4%, la *p*H = 4. Elementele Ti, Zr și V au trecut în efluent. Restul elementelor rămase în rășină au fost apoi eluate cu HCl 4 N. Dintre acestea a fost determinat cantitativ numai fierul, care se găsește în cantitatea cea mai mare, conform datelor analizei spectrografice. Rezultatele au arătat că întreaga cantitate de fier a fost reținută în rășină.

Efluentul, conținînd numai titan, zirconiu și vanadiu, căruia i s-a modificat *p*H-ul prin adăugare de

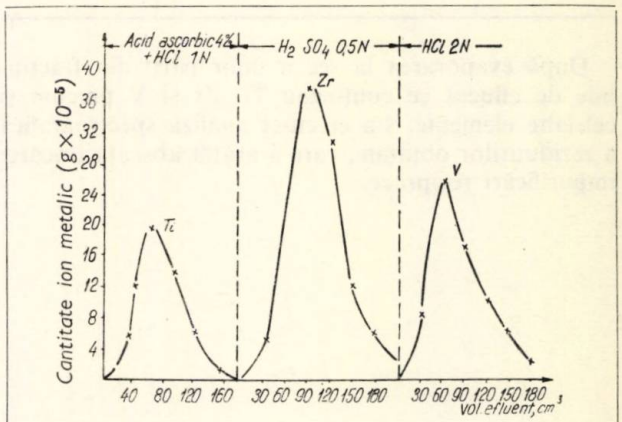


Fig. 1. Curbele de eluție pentru separarea Ti-Zr-V dintr-un amestec sintetic

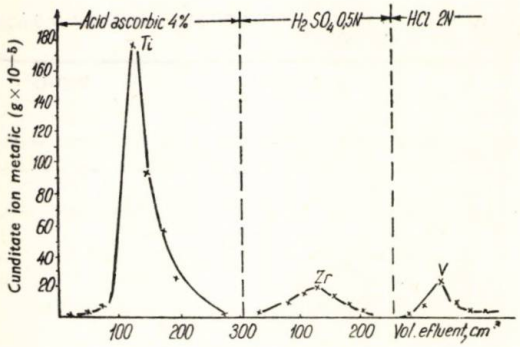


Fig. 2. Curbele de eluţie pentru separarea Ti-Zr-V dintr-o probă de nisip.

HCl 1 M, a fost trecut din nou prin coloana cu cationit în forma NH_4^+, cînd numai titanul a trecut în efluent şi a fost prins în balon cotat. După spălarea răşinii cu acid ascorbic 4% la *p*H = 1,3—1,6 pentru a se scoate întreaga cantitate de titan, efluentul fiind colectat în acelaşi balon cotat, s-a adus *p*H-ul la valoarea 4 şi s-a determinat spectrofotometric cantitatea de titan din probă. Rezultatele obţinute au arătat că acesta a trecut în întregime în efluent. În continuare, zirconiul şi vanadiul au fost eluate succesiv cu H_2SO_4 0,5 M [10] şi, respectiv, HCl 2M.

Rezultatele prezentate în tabelul 2 indică posibilitatea separării elementelor Ti, Zr şi V de restul elementelor din amestec, precum şi fracţionarea lor ulterioară. Curbele de eluţie obţinute la separarea Ti—Zr—V sînt prezentate în figura 1.

Tabelul 2

REZULTATELE SEPARĂRII UNUI AMESTEC SINTETIC

Ion	Introdus, mg	Găsit	
		în răşină, mg	în efluent, mg
TiO^{2+}	0,420	—	0,413
ZrO^{2+}	0,912	—	0,924
VO_2^+	1,020	—	1,037
$Fe^{2} + Fe^{3+}$	0,560	0,565	—

După evaporarea la sec a unor părţi din fracţiunile de efluent ce conţineau Ti, Zr şi V precum şi celelalte elemente, s-a efectuat analiza spectrografică a reziduurilor obţinute, care a arătat absenţa oricărei impurificări reciproce.

După determinarea capacităţii de schimb a răşinilor, pe baza datelor experimentale, s-a trecut la aplicarea metodei pe soluţii obţinute prin dezagregarea unor nisipuri concentrate şi preconcentrate de titan din două localităţi din ţară.

În urma unui studiu privind posibilităţile de dezagregare cantitativă a nisipurilor, metoda de separare a fost aplicată pe soluţii obţinute prin dezagregare cu carbonat de sodiu, cu carbonat de sodiu şi borax, sau cu acizii sulfuric şi fluorhidric.

Pentru determinarea volumelor de eluent ce trebuie folosite, au fost trasate curbele de eluţie pentru separarea Ti—Zr—V. Figura 2 prezintă curbele de eluţie obţinute pentru unul din tipurile de nisipuri cercetate. Volumele de eluent pot fi micşorate dacă se adaugă la proba iniţială acid ascorbic solid, şi nu soluţie 4%.

Din analiza spectrografică a fracţiunilor individuale a rezultat obţinerea elementelor Ti, Zr şi V în stare pură.

Rezultatele obţinute prin aplicarea metodei descrise pentru separarea titanului şi a zirconiului din nisipuri titanifere din ţară reprezintă media a trei separări efectuate pe soluţii de probe, obţinute prin cele 3 tipuri de dezagregare a cîte două tipuri de nisipuri concentrate şi preconcentrate şi au concordat foarte bine cu rezultatele obţinute prin aplicarea metodelor clasice de analiză a silicaţilor.

Concluzii

Prin utilizarea răşinilor schimbătoare de cationi în forma NH_4^+ se separă titanul şi zirconiul de celelalte elemente existente în nisipurile titanifere, în două etape: în prima se obţine o fracţiune ce conţine numai titan, zirconiu şi vanadiu, în timp ce elementele Fe, Cr, Mn, Al, Ca, Mg, Na şi K rămîn fixate în cationit, de unde pot fi eluate cu HCl 4 N, iar în cea de-a 2-a, prin micşorarea *p*H-ului şi trecerea printr-o coloană de acelaşi tip se obţine o fracţiune ce conţine numai titan, în care acesta poate fi determinat direct spectrofotometric, fără adăugarea altui reactiv. Zirconiul şi vanadiul rămase în răşină se eluează succesiv cu H_2SO_4 0,5 N şi, respectiv, HCl 2 N.

Bibliografie

1. Sommer, L., Coll. Czech, Chem. Comm., **28**, 1963, p. 449.
2. Korkisch, J. şi Farag, A., Mikrochim. Acta., **5**, 1958, p. 659.
3. Korkisch, J., Z. Anal. Chem., **178**, 1960, p. 39.
4. Korkisch, J. şi Farag, A., Z. Anal. Chem., **176**, 1960, p. 403.
5. Korkisch, J. şi Farag, A., Mikrochim. Acta, **5**, 1958, p. 646.
6. Young, J. P., Frenech, J. R. şi White, J. C., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 422.
7. Pakalns, P., Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 57.
8. Popa, Gr. şi Moldoveanu, G., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, 1969.
9. Pribil, J., Complexonii în chimia analitică, Ed. Tehnică, 1961.
10. Lister, B. A. J., J. Chem. Soc., 1951, p. 3123.

* * *

scurte comunicări

AGNETA BÂTCĂ, ALIN BĂRBULESCU

Stabilitatea termică a compusului de incluziune $Na_{22}(SiO_2 \cdot Al_2O_3)_{12}(NO_3)_{10}$

Compusul de incluziune $Na_{22}(SiO_2 \cdot Al_2O_3)_{12}(NO_3)_{10}$ este o substanță care se obține prin sorbția azotatului de sodiu topit în cavitățile intracristaline ale zeolitului NaA [1]. Această substanță, stabilă la temperatura mediului ambiant, prezintă la încălzire procese însoțite de pierderi de masă și de efecte termice [2], al căror rezultat final este degradarea produsului. În lucrare sînt examinate aceste procese și este definită stabilitatea termică a compusului de incluziune. Comportarea la încălzire a fost examinată folosind analiza termică diferențială (ATD), analiza termogravimetrică (ATG) și analiza de raze X. Analizele termice (ATD și ATG) au fost realizate simultan, în condițiile creșterii de temperatură cu 10 °C/min (Derivatograf Do 103). Analiza cu raze X s-a efectuat folosind radiația Cu K_α (Ni) într-un goniometru cu montaj Bragg-Brentano (HZG-3) cu viteza de explorare de 1/2 °C/min.

Derivatograma compusului (fig. 1) evidențiază pe curba ATD efecte endoterme situate la 110, 270, 650 și 950°C, pe curba TG pierderi de masă de circa 24% și pe curba DTG discontinuități situate la circa 100, 270 și 650°C. În intervalul de temperatură pînă la 300°C efectele endoterme, însoțite de circa 4,5% pierderi de masă, sînt datorate eliminării apei. Eliberarea apei în două trepte în cazul compusului de incluziune, spre deosebire de zeolitul NaA care pierde apă în mod continuu între 50 și 350°C provocînd pe curba ATD un singur efect endoterm centrat la 190°C este o consecință a structurii. În compusul de incluziune există cavități mici (β) în care, datorită efectului de sită ionică, nu pătrund ionii sării și cavități mari (α) unde există ionii azotatului de sodiu (1,2). Legarea moleculelor de apă este diferită în cele două tipuri de cavități: în cavitățile mici apa este legată ca și în zeolitul NaA iar în cavitățile mari apa se fixează atît la rețeaua tetraedică $[(Si,Al)O_4]^{4-}$ cît și la componenții cavităților rezultați în urma sorbției sării. Difractogramele aparținînd zeolitului de Na necalcinat sau calcinat la 420°C (fig. 2, A și B) precum și cele aparținînd compusului său de incluziune, necalcinat sau calcinat la 370°C (fig. 2, C și D), reflectă conservarea rețelei cristaline și reversibilitatea proceselor de schimb, în concordanță cu datele analizei termice.

La temperaturi peste 550°C derivatograma compusului de incluziune indică un proces endoterm însoțit de pierderi de masă, a căror valoare calculată pentru substanța deshidratată este 19,8%. Această valoare este în concordanță cu pierderea teoretică de 19,05% prevăzută pentru descompunerea anionilor azotat, conform ecuației:

$$Na_{12}(SiO_2 \cdot AlO_2)_{12}(NaNO_3)_{10} =$$
$$= Na_{12}(SiO_2AlO_2)(Na_2O)_5 +$$
$$+ 5(HO + HO_2) + 5O_2$$

Datele pierderii de masă constituie un argument în plus pentru formula ideală a compusului, care a fost definită pe altă cale [2].

Concordanța satisfăcătoare între pierderea de masă calculată și cea determinată experimental, confirmă de asemenea ipoteza că în interiorul cavităților, anionul azotat se descompune, începînd de la temperatura de 550°C.

Pentru azotatul de sodiu solid, literatura indică drept limită superioară a stabilității termice (la presiunea normală) temperatura de 380°C [3]. Rezultă că în compusul de incluziune anionul azotat este stabilizat față de starea lui în rețeaua sării solide.

Din cele menționate ar putea rezulta că limita de stabilitate a compusului de incluziune este de 550°C. În realitate difractograma compusului calcinat la 420°C evidențiază la această temperatură modificări cristalochimice care provoacă atenuarea maximelor de difracție (fig. 2 E). Acest proces se accentuează odată cu creșterea temperaturii la 500°C (fig. 2 F).

Modificările evidențiate pe difractograma compusului de incluziune încălzit la 420°C, adică cu 130°C mai jos decît temperatura la care se observă descompunerea anionului azotat, nu sînt însoțite de efecte termice sesizabile și nici de pierdere de masă. Ele se pot atribui deformării rețelei de aluminosilicat sub influența unor tensiuni interne, provocate de prezența ionilor sării incluse.

Se produce, astfel, o inversare a stabilității componenților compusului de incluziune, în raport cu cea a compușilor din care a rezultat: zeolitul NaA, poate fi încălzit fără să sufere vreo modificare, pînă la temperaturi de peste 600°C, deoarece rețeaua sa de aluminosilicat, care conține o proporție mare de $[SiO_4]^{4-}$ (SiO_2/AlO_2 1:1) îi asigură o mare stabilitate. În compusul de incluziune, această rețea se deformează înainte ca anionul azotat să se descompună, deși în stare pură, azotatul de sodiu prezintă așa cum s-a menționat, o stabilitate termică mai scăzută.

Distrugerea rețelei de tip zeolitic are loc în condiții ATD începînd de la circa 550°C și este însoțită de pierderi de masă datorită descompunerii anionului NO_3.

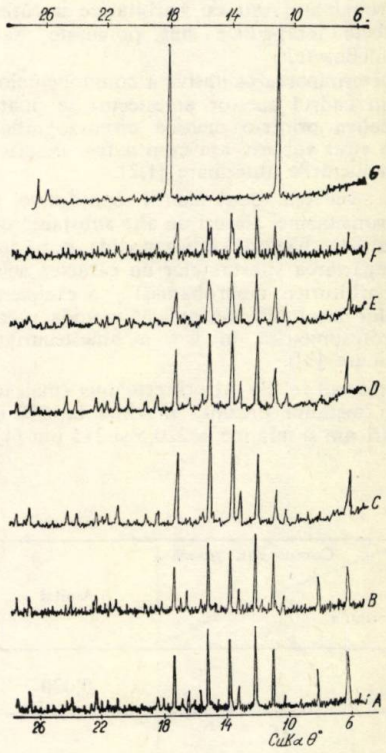


Fig. 2. Roentgenogramele zeolitului NaA (*A* — la temperatura mediului ambiant; *B* — încălzit la 420°C) și ale compusului de incluziune (*C* — la temperatura mediului ambiant; *D*, *E*, *F*, și *G* — încălzit la 370, 420, 500 și respectiv 780°C).

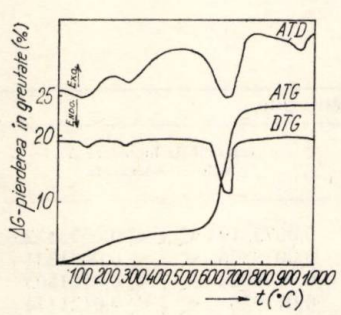


Fig. 1. Derivatograma zeolitului NaA.

Difractograma produsului calcinat la 780°C evidențiază o nouă fază cristalină cu structură nezeolitică (fig. 2 G).

Constatările făcute duc la următoarele concluzii:

— rețeaua de tip zeolitic a compusului de incluziune este supusă la tensiuni interne, care se amplifică cu creșterea temperaturii și duc la deformarea acesteia la o temperatură mult mai scăzută decît aceea la care se deformează rețeaua zeolitului NaA;

— anionul azotat este stabilizat în cavităţile compusului de incluziune datorită formării unor legături suplimentare mai intense decît în reţeaua $NaNO_3$;

— stabilitatea termică a compuşilor de incluziune poate fi evaluată prin folosirea concomitentă a tehnicilor de analiză termică (ATD, ATG) şi analiza roentgenografică, analizele termice singure nefiind edificatoare;

— folosirea compusului de incluziune în procese de schimb ionic în medii de săruri topite se poate face numai pînă la temperatura limită la care reţeaua de aluminosilicat nu se deformează. Această temperatură, care în aer este de 480°C, poate fi diferită pentru alte medii, cum ar fi cel de săruri topite, pentru care trebuie făcute determinări experimentale similare.

Bibliografie

1. Liquornic M. şi Marcus, J. I. J. Chem. nr. 6, 1968, p. 115.
2. Bâtcă-Cerbu, A. Rev. Mat. Constr., 3, nr. 4, 1973, p. 232.
3. Bâtcă-Cerbu, A. Rev. Mat. Constr., 4, nr. 2, 1974, p. 113.

* * *

ELENA CUREA, MIRELA FĂGĂRĂŞAN

Determinarea spectrofotometrică a prometazinei alături de clordiazepoxid, meprobamat şi barbiturice

În diferite prescripţii medicamentoase prometazina se asociază cu alte tranchilizante, cum ar fi clordiazepoxidul, meprobamatul sau cu barbiturice a căror efecte terapeutice sînt potenţate sau ameliorate.

Determinarea calitativă a componentelor din cadrul acestor amestecuri se poate realiza printr-o metodă cromatografică în strat subţire, aşa cum a fost descrisă în lucrările anterioare [1,2].

În vederea determinării cantitative a prometazinei alături de alte substanţe cu caracter bazic (clordiazepoxid), după îndepărtarea substanţelor cu caracter acid (barbiturice, meprobamat) şi a excipienţilor insolubili, s-a aplicat metoda spectrofotometrică în UV a amestecurilor binare [3]).

Spectrul în UV al prometazinei (maleat) în metanol prezintă maxime la 252 şi 301 nm şi minime la 220,5 şi 275 nm [4].

La stabilirea condiţiilor experimentale de determinare a prometazinei, alături de clordiazepoxid, autorii s-au bazat pe cercetările lui Pernarowski [5, 6] şi pe proprietatea aditivităţii extincţiilor. Astfel, concentraţia necunoscută a unui component dintr-un amestec binar poate fi calculată cu ajutorul formulei dedusă din ecuaţia aditivităţii extincţiilor celor două componente, la două lungimi de undă, de obicei corespunzătoare maximului şi minimului de absorbţie din spectrul componentei de determinat.

În vederea determinărilor în serie se prepară soluţii de referinţă, de concentraţii cunoscute (C_R), pentru fiecare din componentele în amestec. Se determină, în cazul nostru, extincţia specifică $E_{\lambda max}$ şi raportul extincţiilor $\left(\frac{A_{275}}{A_{252}}\right)$ pentru soluţia care conţine numai prometazină ($Qp = 0{,}052 \pm 0{,}001$) şi pentru soluţia care conţine numai clordiazepoxid ($Qc = 0{,}944 \pm 0{,}05$).

Odată stabilite aceste date, determinarea propriu-zisă se reduce la înregistrarea extincţiei soluţiei care conţine cele două componente la cele două lungimi de undă şi introducerea lor în formula de calcul:

$$C_x(g/l) = C_R + \frac{D_1 - Qc \cdot D_2}{E(Qp - Qc)} \quad (a)$$

unde:

C_x reprezintă concentraţia de prometazină din probă, g/l;

C_R — concentraţia soluţiei de referinţă, prometazină, g/l;

D_1 — diferenţa între absorbţia amestecului (A_{M_1}) şi absorbţia soluţiei de referinţă (A_{R_1}) la $\lambda = 275$ nm;

D_2 — diferenţa între absorbţia amestecului (A_{M_1}) şi absorbţia soluţiei de referinţă (A_{R_2}) la $\lambda = 252$ nm;

Tabelul 1

Component, g/doză / Formula	Amital	Fenobarbital	Prometazină	Clordiazepoxid	Meprobamat	Excipient
I	0,020	—	0,0075	0,005	0,200	—
II	—	0,030	0,010	0,006	0,100	0,100
III	0,050	0,050	0,008	0,004	—	0,100
IV	0,020	—	0,012	0,010	0,150	—

Tabelul 2

Nr. crt.	Prometazină (maleat) g/Rp	Clordiazepoxid g/Rp	Media a 10 determinări	Prometazină găsit, g/Rp			
				S, %	e	e,%	Interval de încredere X. Valoare adevărată
1	0,0075	0,005	0,007371	0,72151	0,000002281	0,03027	$0{,}00753194 \leqslant \bar{x} \leqslant 0{,}00754225$
2	0,0080	0,004	0,008056	1,32000	0,000033700	0,4185	$0{,}0079806 \leqslant \bar{x} \leqslant 0{,}0081331$
3	0,0100	0,006	0,010085	1,31872	0,000042057	0,41701	$0{,}0099026 \leqslant \bar{x} \leqslant 0{,}0101805$
4	0,0120	0,010	0,012021	1,111147	0,000042254	0,35147	$0{,}011926 \leqslant \bar{x} \leqslant 0{,}0121174$

Qp, Qc — valoarea raportului absorbţiilor $\left(\frac{A_{275}}{A_{252}}\right)$ pentru soluţia care conţine numai prometazină (Qp) sau numai clordiazepoxid (Qc);

E — extincţia specifică a unei soluţii metanolice de prometazină (1 g/l) la 252 nm.

Modul de lucru

Din pulberile corespunzătoare formulărilor (I—IV) înscrise în tabelul 1, omogenizate, se cîntăresc exact probele (0,08—0,10 g) care se suspendă în 10—20 ml metanol.

Se agită bine în vederea solubilizării principiilor activi şi se filtrează. Filtratul se aduce cantitativ cu metanol peste o coloană cu schimbători de ioni (Dowex 2×4 (20×50 mesh)) adusă la forma R—OH [7]. Pe coloană se reţin prin schimb ionic, substanţele cu caracter acid (barbituricele şi meprobamatul), iar cele cu caracter bazic (prometazina şi clordiazepoxidul) trec în eluat. Se spală coloana cu metanol pînă la completarea volumelor de eluat la 100, 200 sau 250 ml în scopul obţinerii în soluţie a componentelor în concentraţii corespunzătoare limitelor de aplicabilitate ale metodei (1—12 μg/ml prometazina şi clordiazepoxid). Din eluatele aduse la balon cotat se face citirea la 275 şi 252 nm în cuve de 1 cm faţă de metanol la un spectrofotometru VSU —2P Carl Zeiss-Jena.

Cantitatea de prometazină în g/doză se determină din cantitatea de promezină (C_x în g/l) calculată cu ajutorul formulei (a), după ecuaţia:

$$\text{Prometazină g/doză} = \frac{C_x V}{1000 \cdot p} \cdot \overline{M} \quad \text{(b)}$$

unde:

C_x reprezintă concentraţia prometazină calculată prin formula (a) (g/l);

p — cantitatea de probă pulbere luată în lucru, g;

V — volumul final de eluat din care s-au făcut citirile la spectrofotometru;

$\overline{M}$ — greutatea medie a unei doze, g.

În tabelul 2 sînt redate rezultatele obţinute la determinarea prometazinei alături de clordiazepoxid din preparatele luate în studiu.

Calculul statistic şi intervalul de încredere în care se situează valoarea adevărată $\overline{X}$ — la un prag de semnificaţie de 5% ($t = 2{,}262$) justifică aplicabilitatea metodei propusă de autori.

Bibliografie

1. Curea, E., Martinovici, M., Farmacia, XXIII, 1, 1975, p. 7.
2. Curea, E., Fagărăşan, M., Rev. Chim. 27, nr. 8, 1976, p. 723.
3. Pogany, I., Banciu, M., Metode fizice în chimia organică. Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1972.
4. Kraçmar, J., Blazek, J., Pharmazie, 11, 1968, p. 651.
5. Pernarowski, M., Knevel, A. M., Christian, J. T., J. Pharm. Sci., 50, 1961, p. 943.
6. Cho., M. J., Pernarowski, M., J. Pharm. Sci., 59, 1970, p. 1333.
7. Dibbern, W. H., Scholz, G., Arch. Pharm., 298, nr. 3, 1965, p. 175.

* * *

recenzie

MARSHALL SITTIG: Resources Recovery and Recycling Handbook of Industrial Wastes. **Manual de recuperare a resurselor şi de reciclare a deşeurilor industriale.** Ed. Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, S.U.A. London, Anglia, 1976, 302 pag.

Explozia demografică şi industrializarea galopantă, otrăvirea rîurilor, a mărilor şi a oceanelor cu reziduuri menajere şi industriale, supraîncărcarea atmosferei cu gaze nocive etc., conduc la o dereglare a echilibrului biologic în aer şi în apă cu un întreg cortegiu de urmări nefaste pentru mediul ambiant. Pe drept cuvînt specialiştii consideră că niciodată de-a-lungul istoriei omenirea n-a înfruntat un pericol mai mare ca poluarea care degradează într-un ritm fără precedent calitatea mediului.

Situaţia se pare că a devenit atît de gravă încît la 11 mai 1971 secretarul general al Naţiunilor Unite a primit la sediul O.N.U. din New-York, mesajul a 2200 de oameni de ştiinţă din 23 de ţări cunoscut sub numele de „Mesajul de la Menton" care avertizează asupra pericolului fără precedent al poluării. Acelaşi lucru a reieşit şi la Conferinţa Mondială asupra mediului înconjurător de la Stockholm.

În aproape toate ţările industriale în ultimele decenii s-a remarcat o creştere continuă şi diversă a impurificării cursurilor de apă şi a aerului, pentru combaterea cărora, noi legislaţii au prescris măsuri severe de epurare a apelor reziduale industriale.

Industria chimică, alături de celelalte industrii, este una dintre marile producătoare de deşeuri şi de ape reziduale contaminate cu substanţe nocive dăunătoare florei şi faunei. Creşterea alarmantă a acestor deşeuri a ajuns la un asemenea punct unde asanarea naturală nu se mai poate face.

Deşeurile, care în sens ecologic reprezintă bunuri comerciale, care nu mai sînt folositoare şi anume: produsele secundare şi reziduale (reziduuri industriale, resturi menajere etc.) şi deversările lichide şi gazoase inclusiv canalizările, pot şi trebuie asanate artificial prin intervenţia sigură şi calificată a omului. Prin această intervenţie este de dorit să se asigure atît epurarea tuturor acestor deversări, cît şi valorificarea deşeurilor în sensul transformării lor în resurse şi reintroducerii lor în circuitul economic, deşi uneori, depoluarea, reprezintă singurul aspect urmărit. Totuşi, cuplarea depoluării cu valorificarea deşeurilor în direcţia transformării lor în surse de materii prime sau de energie conduce de cele mai multe ori la efecte economice superioare. Aceasta este însă o problemă economică ce variază cu etapa de dezvoltare economică şi cu amplasamentul geografic. În această carte autorul prezintă tocmai tehnologiile proceselor disponibile de prelucrare a deşeurilor industriale şi menajere în scopul transformării lor în resurse de materii prime şi de energie fără însă a uita să ia în consideraţie efectele pe care aceste procese le au asupra mediului înconjurător.

Ca şi în alte lucrări similare privind controlul poluării („Pollution Control 1975 în the Asbestos, Cement, Glass and Allied Mineral Industries" de M. Sittig; „Recycling and Reclaiming of Municipal Solid Wastes" 1975 de F. R. Jackson; „Pollution Control in the Organic Chemical Industry" 1974 de M. Sittig etc). datele şi procesele prezentate în lucrare provin din proiectele şi patentele americane apărute sub auspiciile guvernului S.U.A.

Cartea cuprinde 13 capitole prezentate în ordine alfabetică cu excepţia primului capitol, consacrat deşeurilor complexe, cu preponderenţă deşeurile municipale, (caracteristici generale, compoziţie, caracteristici de ardere, posibilităţ de valorificare etc) a capitolului 5 care se referă la valorificarea căldurii din diverse procese şi ramuri industriale (de exemplu recuperarea căldurii în cazul procesului de fabricare a stirenului prin dehidrogenarea etilbenzenului în prezenţă de abur sau recuperarea căldurii în procesul de fabricare a aluminiului prin procedeul Bayer), şi a ultimului capitol consacrat unor tendinţe de viitor privind deşeurile municipale, deşeurile din industria textilă şi a cauciucului şi deşeurile metalice şi minerale, restul capitolelor se referă la tehnologiile de depoluare şi de transformare a deşeurilor în resurse în diferite ramuri industriale: industria metalelor feroase, alimentară, industria ceramicii şi a sticlei, a materialelor anorganice, a produselor naturale, a metalelor neferoase, a materialelor organice, a lemnului şi a hîrtiei, a fibrelor, a materialelor plastice şi a cauciucului.

În toate aceste capitole sînt prezentate diverse tehnologii de recuperare a unor componente dezirabile concomitent cu depoluarea. Pentru fiecare caz în parte se precizează numele autorului brevetului, numărul şi data înregistrării brevetului, firma care şi l-a însuşit, aparatura, schema şi fluxul tehnologic şi de asemenea unii parametri de funcţionare, ca: temperatura şi presiunea, concentraţia, calitatea produselor, etc. În multe cazuri sînt prezentate şi unele date şi consideraţii economice.

Din numărul mare de procese prezentate în lucrare, iată numai cîteva referitoare la recuperarea unor substanţe anorganice şi organice.

— Proces de recuperare a amoniacului din deşeurile gazoase rezultate în instalaţiile de fabricare a fosfatului

(urmare în pag. 822)

perfecționare profesională

sinteze de inginerie chimică

Unele aspecte privind calculul fracționării amestecurilor multicomponente I

În cadrul ciclului „Sinteze de inginerie chimică", începînd cu acest număr, se vor prezenta trei articole succesive privind unele aspecte ale fracționării amestecurilor multicomponente.

Primul articol se va referi la problema distribuției (repartiției) componenților din alimentarea unei coloane între vîrful și baza acesteia, iar al doilea la calculul refluxului minim. În ultimul articol se vor prezenta metodele rapide de calcul al numărului de talere teoretice pentru fracționarea amestecurilor multicomponente.

Distribuția componenților între vîrful și baza coloanei de fracționare a amestecurilor multicomponente

În operațiile industriale, amestecurile multicomponente se întîlnesc mult mai des decît cele binare.

Fracționarea continuă a acestor amestecuri se bazează pe aceleași principii care stau la baza fracționării celor binare, aplicarea lor fiind mult mai complexă.

Folosirea unor metode analitice de calcul al numărului de talere teoretice, cum sînt metodele Lewis-Matheson [10], Bonner [1,2] etc., unde calculul decurge progresiv din taler în taler, pornind de la compozițiile de vîrf și de bază ale coloanei spre talerul de alimentare, dar mai ales a metodelor rapide, cum sînt metodele Gilliland [7], Erbar și Maddox [4] etc., presupune cunoașterea unor metode și relații cît mai exacte de calcul al compozițiilor produselor de vîrf și de bază ale coloanei, respectiv a distribuției (repartiției) componenților între vîrful și baza acesteia [1, 2, 3, 6, 8, 9, 14].

Chiar și celelalte metode care nu presupun cunoașterea inițială exactă a distribuției componenților, cum ar fi metodele Thiele și Geddes [17], Wang [18].,cer în schimb, pentru soluționarea completă a problemei, cunoașterea profilelor de temperatură și a fluxurilor* care sînt, însă, dependente de compoziția fluxurilor și, deci, de compoziția produselor de vîrf și de bază ale coloanei. În plus, cunoașterea distribuției componenților permite stabilirea parametrilor de regim ai coloanei (presiunea de lucru, temperatura la vîrf, la bază etc.), numărul minim de talere necesar fracționării, precum și rația minimă de reflux, parametri deosebit de importanți și absolut necesari în toate metodele de calcul al coloanelor de fracționare multicomponent.

În cazul separării amestecului multicomponent este posibil conform gradelor de libertate ale procesului, să fixăm recuperările celor doi componenți-cheie**, și în funcție de acestea să aproximăm mai mult sau mai puțin exact recuperările (distribuția) celorlalți componenți. Astfel, pentru amestecuri ideale sau neideale, dar cu comportare regulată (de exemplu amestecurile de hidrocarburi la presiuni ridicate) se poate afirma cu certitudine că recuperarea pe la vîrful coloanei a componenților mai ușori decît cheie ușor (deci a componenților mai volatili) va fi mai mare decît cea a componentului cheie-ușor, iar creșterea este cu atît mai pronunțată cu cît componentul extern ușor este mai volatil; în mod similar, recuperarea componenților mai grei decît cheie greu pe la baza coloanei va fi mai mare decît cea a componentului-cheie greu, creșterea fiind mai pronunțată cu cît componentul extern greu este mai puțin volatil. Pe baza acestor considerații se poate face o distribuție calitativă a componenților externi care, prin metodele analitice din taler în taler, cu ajutorul calculatorului electronic, pot fi verificate și modificate succesiv pînă la obținerea valorilor exacte chiar dacă componenții externi ușori și grei sînt prezenți în produsul de bază și vîrf în cantități extrem de mici (de exemplu 10^{-40}).

În cazurile extreme, cînd pentru cei doi componenți-cheie se fixează grade înaintate de recuperare, iar componenții externi au volatilități mult diferite de cele ale componenților-cheie, distribuția componenților externi se poate stabili cu o precizie suficient de mare pentru metodele rapide de calcul al fracționării, pe baza ipotezei că toți acești componenți sînt „nedistribuiți", adică toți componenții mai ușori decît cheie ușor merg total în vîrf, iar cei mai grei decît cheie greu merg total în bază.

Aproximarea făcută nu este posibilă însă în cazul metodelor analitice de calcul din taler în taler, care presupun cunoașterea concentrațiilor tuturor componenților la cele două extremități ale coloanei, de unde pornește calculul spre alimentare, indiferent de valoarea lor. Aceasta deoarece, în cazul neglijării unor componenți la cele două capete ale coloanei, conform ipotezei arătate, calculul analitic de la vîrf spre alimentare ar duce la obținerea unui taler de alimentare lipsit de componenții externi grei, iar cel de la bază spre alimentare la un taler de alimentare lipsit de componenții externi ușori, ceea ce nu corespunde realității.

În literatură, separarea amestecurilor multicomponente se consideră „netă" sau „fină" atunci cînd numai componenții-cheie se găsesc distribuiți între cele două produse ale coloanei, componenții mai ușori decît cheie ușor găsindu-se integral în produsul de vîrf, iar cei mai grei decît cheie greu integral în produsul de bază. Practic, o asemenea separare este imposibilă, distilatul conținînd întotdeauna și componenți mai grei decît cheie greu în cantități extrem de mici, neidentificabile prin metodele de analiză, iar reziduul, componenți mai ușori decît cheie ușor. De asemenea, separarea se consideră „grosieră" cînd toți sau aproape toți componenții amestecului, inclusiv componenții-cheie, se găsesc distribuiți între vîrful și baza coloanei.

1. Metoda Hengstebek [8]

O regulă empirică a lui Hengstebeck [8] exprimată prin ecuațiile (1) sau (2) permite cunoașterea componenților externi care se distribuie între vîrful și baza coloanei, precum și a cantităților acestora:

$$\lg \frac{Px_{pi}}{Bx_{bi}} = a\alpha_{i/g} + b \qquad (1)$$

sau:

$$\lg \frac{d_i}{b_i} = a\alpha_{i/g} + b, \qquad (2)$$

unde:

P și B reprezintă debitele molare din produsul de vîrf, respectiv de bază;

a,b — două constante specifice separării respective și care se stabilesc din distribuția componenților-cheie;

$\alpha_{i/g}$ — volatilitatea relativă a componentului i față de componentul-cheie greu;

* Termenul de „profil" se referă la curba de variație a parametrilor (temperatură, debit) de-a lungul coloanei.

** Prin componenți-cheie se înțeleg acei componenți cu volatilități adiacente între care se face separarea: cel cu volatilitate mai mare se numește cheie ușor, iar cel cu volatilitate mai mică, cheie greu. Componenții mai ușori decît cheie ușor și mai grei decît cheie greu se numesc componenți externi iar cei cu volatilitate cuprinsă între volatilitățile componenților-cheei, componenți intermediari.

d_i, b_i — debitele molare din componentul i în produsul de vîrf, respectiv de bază;

x_{pi}, x_{bi} — fracţia moleculară a componentului i în produsul de vîrf, respectiv de bază.

Calculul distribuţiei componenţilor externi sau a celor intermediari (cei cuprinşi ca volatilitate între componenţii-cheie) se poate face, în conformitate cu regula lui Hengstebeck, fie pe cale analitică, fie pe cale grafică.

Pe cale analitică calculul decurge în felul următor:

1. Se fixează distribuţia (gradele de recuperare) componenţilor-cheie.

2. Se presupune o distribuţie aproximativă a celorlalţi componenţi (de exemplu, componenţii mai uşori decît cheie uşor se consideră total în vîrf, iar cei mai grei decît cheie greu, total în bază; pentru componenţii intermediari se apreciază o distribuţie cuprinsă între distribuţia componenţilor-cheie).

3. Se calculează presiunea în separator, temperaturile în alimentare, la vîrful şi baza coloanei şi temperatura medie aritmetică sau geometrică a coloanei.

4. Se calculează volatilităţile relative $\alpha_{i/g}$ pentru toţi componenţii la presiunea şi temperatura medie a coloanei ($\alpha_{i/g} = K_i/K_g$ unde K reprezintă constanta de echilibru a componentului).

5. Se calculează constantele a şi b din ecuaţiile (1) sau (2) prin scrierea acesteia pentru cei doi componenţi-cheie ale căror grade de recuperare s-au fixat iniţial (vezi pct. 1).

6. Se calculează raportul Px_{pi}/Bx_{bi} pentru componenţii externi şi intermediari. Componenţii externi uşori pentru care raportul Px_{pi}/Bx_{bi} este superior lui 100, respectiv componenţii externi grei pentru care raportul este inferior lui 0,01 sînt consideraţi, pentru anumite calcule (de exemplu calculul refluxului minim), drept componenţi nedistribuiţi.

7. Se calculează cantităţile din componenţii distribuiţi Px_{pi} şi Bx_{bi} din combinarea rapoartelor Px_{pi}/Bx_{bi} cu ecuaţiile de bilanţ material pe coloană ($Fx_{pi} = Px_{pi} + Bx_{bi}$, unde F reprezintă alimentarea coloanei în kmoli/h, iar x_{fi} — fracţia molară a componentului i în alimentare). Se compară aceste valori cu cele presupuse iniţial la punctul 2, respectiv se verifică temperatura medie şi volatilităţile relative. Dacă există o bună concordanţă, calculul se consideră terminat, iar dacă nu, se repetă, începînd cu punctul 2 (pentru a doua încercare se recomandă să se folosească distribuţia rezultată din primul calcul).

Pentru rezolvarea grafică a ecuaţiilor (1) sau (2) se reprezintă, într-o diagramă semilogaritmică, raportul Px_{pu}/Bx_{bu} faţă de $\alpha_{u/g}$, respectiv Px_{pg}/Bx_{bg} faţă de $\alpha_{g/g}$. Dreapta care uneşte aceste două puncte poartă numele de dreaptă de distribuţie sau repartiţie, iar prelungirea ei permite calculul rapoartelor Px_{pi}/Bx_{bi} pentru toţi componenţii externi în funcţie de valorile volatilităţilor relative $\alpha_{i/g}$ (fig. 1)

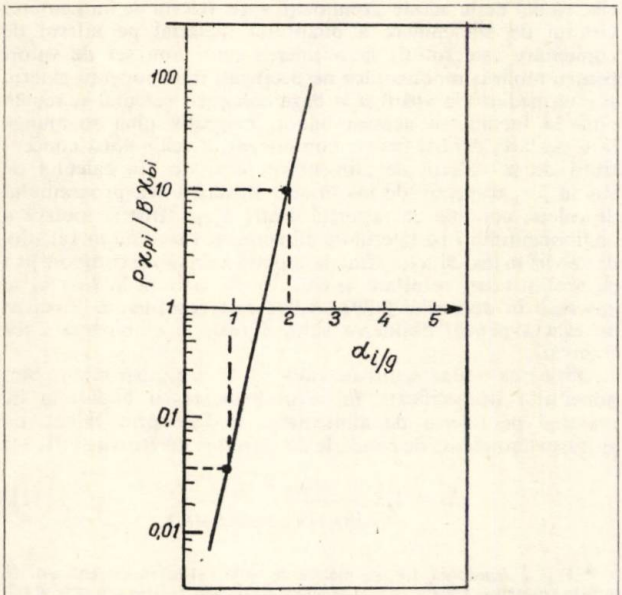


Fig. 1. Dreapta de distribuţie a componenţilor între vîrful şi baza coloanei, după Hengstebeck.

2. Metoda Geddes

O metodă mai recentă de calcul al distribuţiei componenţilor este cea a lui Geddes [6]. Aceasta, numită metoda „indexului de fracţionare", se bazează pe unele consideraţii teoretice, precum şi pe observaţiile şi datele practice rezultate din operarea unei coloane de fracţionare a gazolinei, cu putere mică de separare (zona de stripare era formată dintr-un refierbător şi un taler teoretic, iar zona de rectificare din două talere teoretice), ceea ce a permis prezenţa tuturor componenţilor gazolinei, în cantităţi apreciabile, atît în produsul de vîrf cît şi cel de bază.

Pe baza studiului efectuat, Geddes a găsit că logaritmul raportului x_{pi}/x_{bi} variază liniar cu logaritmul volatilităţii relative:

$$\lg \frac{x_{pi}}{x_{bi}} = IF \lg \alpha_i \qquad (3)$$

unde α_i reprezintă volatilitatea relativă a componentului i faţă de un component de referinţă, iar IF — o constantă numită de autor index de fracţionare.

Pentru calculul lui α_i, drept component de referinţă se poate lua orice component real al sistemului dar, pentru simplificare (obţinerea unei drepte ce trece prin origine), autorul recomandă acel component real, trasor sau ipotetic care să aibă volatilitatea cuprinsă între cei doi componenţi reali între care are loc separarea (componenţii-cheie), iar raportul concentraţiilor lui în produsele de vîrf şi de bază ale coloanei să fie egal cu unitatea ($x_{br}/x_{br} = 1$ respectiv $\lg x_{pr}/x_{br} = 0$). De asemenea, pentru obţinerea unor rezultate cît mai exacte, se recomandă ca volatilităţile relative ale componenţilor uşori să se calculeze la temperatura de la baza coloanei sau, mai exact, la temperatura medie a secţiei de epuizare, iar ale componenţilor grei la temperatura de la vîrf sau, mai exact, la temperatura medie a secţiei de rectificare. Aceasta deoarece, în concordanţă cu teoria şi practica fracţionării, gradul de îndepărtare a componenţilor uşori din produsul de bază al coloanei depinde, în primul rînd, de puterea de fracţionare a secţiei de stripare şi, mai puţin, de cea a secţiei de rectificare, iar gradul de îndepărtare a componenţilor grei din produsul de vîrf depinde, în primul rînd, de puterea de fracţionare a secţiei de rectificare şi, mai puţin, de cea a secţiei de epuizare. Din aceleaşi motive, partea de sus a graficului din figura 2 corespunde secţiei de stripare, iar partea de jos, secţiei de rectificare.

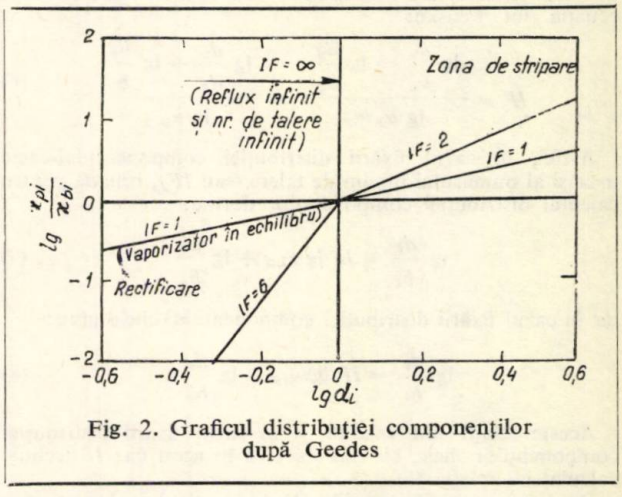


Fig. 2. Graficul distribuţiei componenţilor după Geedes

Panta IF a dreptelor din figura 2 poate fi aceeaşi pentru ambele secţii ale coloanei, şi în acest caz coloana este numită fracţionator echilibrat, caracterizat prin aceeaşi putere de separare a ambelor secţii, sau diferită, caz în care coloana este numită fracţionator neechilibrat, caracterizat prin puteri diferite de separare a celor două secţii.*

* Aceeaşi putere de separare în cele două secţii ale coloanei nu înseamnă acelaşi număr de talere, din cauza efectului refluxului. Teoria şi practica fracţionării arată că puterea de separare a celor două secţii poate fi obţinută prin diferite combinaţii între raţia de reflux şi numărul de talere; de asemenea ea poate fi schimbată în fiecare secţie prin schimbarea raţiei de reflux, a numărului de talere sau a amîndurora.

Conform acestei metode, calculul distribuției componenților decurge în felul următor:

1. Se fixează indexurile de fracționare pentru cele două secții ale coloanei.

2. Se face o distribuție aproximativă a tuturor componenților în vederea stabilirii prin calcul a presiunii din sistem, a temperaturilor de la vîrful și baza coloanei, respectiv a temperaturilor medii ale celor două secții.

3. Se calculează volatilitățile relative α_i la temperaturile medii de mai sus, considerînd drept component de referință acel component real sau ipotetic pentru care $x_{pr}/x_{br} = 1$, respectiv $\lg x_{pr}/x_{br} = 0$.

4. Se calculează $\lg x_{pi}/x_{bi}$, respectiv x_{pi}/x_{bi} în funcție de $\lg \alpha_i$ și *IF*.

5. Se presupune raportul P/B și se calculează cantitățile din fiecare component în produsul de vîrf (d_i) și de bază (b_i) cu relațiile (4) și (5) rezultate din bilanțurile totale și pe component din jurul coloanei:

$$b_i = Bx_{bi} = \frac{Fx_{fi}}{(P/B)(x_{pi}/x_{bi}) + 1}; \tag{4}$$

$$d_i = Px_{pi} = Fx_{fi} - Bx_{bi}. \tag{5}$$

6. Se însumează separat cantitățile $d_i(\Sigma d_i = P)$ și $b_i(\Sigma b_i = B)$ și se calculează raportul P/B care trebuie să fie egal cu cel presupus la punctul 5. În caz contrar, calculul se repetă cu noi presupuneri de P/B.

7. Se compară compozițiile produselor de vîrf și de bază rezultate la punctul 6 cu cele presupuse la punctul 2, respectiv se verifică temperaturile medii ale celor două secții și volatilitățile relative α_i. Dacă concordanța este satisfăcătoare, calculul se consideră terminat, iar dacă nu, se repetă de la punctul 2. Pentru noua încercare se recomandă ca distribuție aproximativă la punctul 2 valorile rezultate la punctul 6 din încercarea precedentă. Practica de calcul arată că trei încercări sînt suficiente pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare.

8. Se calculează gradele de recuperare ale celor doi componenți între care se face separarea și dacă acestea nu satisfac cerința de separare sau o depășesc prea mult, calculul repartiției se reia chiar de la punctul 1, cu fixarea unor noi valori pentru indexurile de fracționare ale celor două secții ale coloanei.

După cum s-a arătat mai înainte, la fracționatoarele echilibrate indexul de fracționare *IF* al celor două secții este același și, ca urmare, ecuația (3) este valabilă pentru întreaga coloană. În acest caz rezultă că *IF* este egal cu N_{min} [16] din ecuația lui Fenske:

$$IF = \frac{\lg \frac{d_u}{b_u} - \lg \frac{d_g}{b_g}}{\lg \alpha_{u/g}} = \frac{\lg \frac{d_u}{d_g} - \lg \frac{b_u}{b_g}}{\lg \alpha_{u/g}} \tag{6}$$

Astfel, în cazul fixării distribuției componentului-cheie ușor și al numărului minim de talere (sau *IF*), ecuația pentru calculul distribuției componenților devine:

$$\lg \frac{d_i}{b_i} = IF \lg \alpha_{i/u} + \lg \frac{d_u}{b_u} \tag{7}$$

iar în cazul fixării distribuției componentului-cheie greu:

$$\lg \frac{d_i}{b_i} = IF \lg \alpha_{i/g} + \lg \frac{d_g}{b_g}. \tag{8}$$

Aceste relații sînt valabile și în cazul fixării distribuției componenților-cheie, cu deosebire că în acest caz *IF* trebuie calculat cu relația (6)

Dacă se compară ecuațiile (1) și (2) ale lui Hengstebeck cu ecuația generală (3) a lui Geddes sau cu formele particulare ale acesteia (ecuațiile 7 și 8) se remarcă faptul că în ecuațiile (1) și (2) logaritmul raportului Px_{pi}/Bx_{bi} variază liniar cu volatilitatea relativă α_i, în timp ce în ecuațiile (3), (7) și (8), cu logaritmul volatilității relative. Întrucît formele particulare ale ecuației (3) pentru fracționatorul echilibrat sînt în același timp forme ale ecuației lui Fenske de definire a numărului minim de talere, ecuație stabilită pe cale teoretică, sîntem îndreptățiți să afirmăm că rezultatele obținute prin metoda lui Geddes sînt mult mai exacte. Acest lucru a fost confirmat și de programele de calcul al unor coloane de fracționare a amestecurilor multicomponente [16].

3. Metoda Shiras, Hanson și Gibson [14]

Calculul distribuției cu metodele și relațiile date este valabil fie în cazul fracționării la rație infinită de reflux, fie la o rație operativă, cuprinsă între rația minimă și cea infinită. Uneori, apare însă necesitatea de a calcula distribuția și în celălalt caz limita de funcționare a coloanelor, și anume la rație minimă de reflux. De exemplu, metoda lui Underwood de calcul al refluxului minim cere cunoașterea compoziției produsului de vîrf în condițiile refluxului minim, deși aceasta niciodată nu poate fi cunoscută exact. Totuși, ea poate fi estimată cu relația lui Shiras, Hanson și Gibson [14]. Astfel, în cazul cînd toți componenții sînt distribuiți, expresia cea mai generală de calcul al distribuției componenților la rație minimă de reflux este:

$$d_i = \frac{x_{\theta i}}{\alpha_{\theta u} - 1}\left[\frac{d_u(\alpha_{\theta i} - 1)}{x_{\theta u}} - \frac{dg(\alpha_{\theta i} - \alpha_{\theta u})}{x_{\theta g}}\right] \tag{9}$$

Fracțiile molare ale talerului de alimentare $x_{\theta i}$ se calculează cu relația:

$$x_{\theta i} = \frac{f_i}{\Delta V \cdot K_{\theta i} + \Delta L}, \tag{10}$$

unde ΔV și ΔL reprezintă diferențele $(V_n - V_m)$, respectiv $(L_m - L_n)$ * care se calculează din condiția termică a alimentării, iar $K_{\theta i}$, termenul lui Shiras, care se calculează prin încercări succesive pînă cînd $\Sigma x_{\theta i} = 1$ (indicii n și m indică secția de rectificare respectiv stripare).

Componenții al căror raport d_i/f_i respectă condiția $0{,}99 \geqslant d_i/f_i \geqslant 0{,}01$ sînt considerați distribuiți și, ca atare, trebuie să fie incluși în calculul refluxului minim. Dacă raportul d_i/f_i este mai mic decît 0,01 și mai mare decît 0,99, componenții respectivi sînt considerați nedistribuiți și deci sînt prezenți numai într-unul din produsele coloanei $(-0{,}01 > d_i/f_i > 1{,}01)$.

Toate metodele și relațiile de calcul al distribuției prezentate, deși sînt simple și ușor de aplicat, au un caracter aproximativ. Ele sînt, însă, suficient de exacte pentru calculul rației minime de reflux și al numărului minim de talere, în vederea dimensionării coloanei printr-o metodă rapidă.

Pentru stabilirea exactă a compozițiilor produselor de vîrf și de bază trebuie să se apeleze la calculul progresiv din taler în taler printr-o metodă riguroasă (de exemplu, metoda Lewiens-Matheson),pornind de la cele două capete ale coloanei spre talerul optim de alimentare. În acest scop, în funcție de specificarea distribuției componenților-cheie, se apreciază o distribuție inițială și pentru ceilalți componenți sau, mai exact se calculează cu una dintre metodele prezentate, după care se pornește calculul (bineînțeles cu ajutorul calculatorului electronic) de la aceste compoziții spre talerul de alimentare. Gradul de neînchidere a bilanțului material pe talerul de alimentare este folosit la obținerea unui nou set de valori pentru molii componenților nespecificați (componenții externi și intermediari) la vîrful și la baza coloanei; calculul se repetă pînă la închiderea acestui bilanț, respectiv pînă se ajunge la o egalare, pentru fiecare component, a celor două concentrații de pe talerul de alimentare rezultate din calculul de sus în jos, respectiv de jos în sus. În alcătuirea programului de calcul, condiția ca raportul dintre x_{fip} (fracția molară a componentului i pe talerul de alimentare, rezultată în calculul de la vîrf în jos) și x_{fib} (fracția molară a aceluiași component i pe același taler, rezultată în calculul de la bază în sus) să se găsească în domeniul 0,998—1,002 este considerată suficient de exactă pentru obținerea soluției reale și eliminarea altor încercări.

Obținerea noilor seturi de valori d_i și b_i pentru molii componenților nespecificați, în cazul neînchiderii bilanțului de material pe talerul de alimentare, se face prin calcul, cu ajutorul termenului de corelație Δi introdus de Bonner [1, 2]:

$$\Delta i = 1{,}5\,\frac{x_{fib} - x_{fip}}{(x_{fib}/b_i) - (x_{fip}/d_i)} \tag{11}$$

---

* V și L reprezintă debitele molare de vapori și lichid din coloană. În ipoteza constanței acestor fluxuri de-a lungul coloanei [13], se pot scrie următoarele ecuații de bilanț: $V_n = L_n + P$; $L_m = V_m + B$; $L_m = L_n + qF$; $V_n = V_m\, b + (1 - qF$ unde q reprezintă un parametru ce caracterizează condiția termică a alimentării [13].

Deşi această formă de relaţie a fost dezvoltată de B o n n e r [1, 2], coeficientul arbitrar de multiplicare 1,5 a fost introdus de E d i s o n [3] pentru îmbunătăţirea convergenţei, cu toate că în unele cazuri acest factor duce în primele iteraţii la o instabilitate numerică. Dacă, însă, se pleacă de la o distribuţie iniţială a componenţilor externi calculată cu una dintre metodele aproximative prezentate, şi nu de la valorile arbitrare de 10^{-40}kmoli/h recomandate de B o n n e r, instabilitatea numerică poate fi evitată, iar convergenţa îmbunătăţită.

După calcularea acestui termen de corelaţie Δi pentru fiecare component nespecificat (necheie), ajustarea valorilor d_i şi b_i se face după anumite reguli [16].

Exemplul 1. Să se stabilească distribuţia componenţilor externi prin regula lui Henstebeck în cazul separării prin fracţionare a unui amestec compus din: 10% mol C_2, 20% C_3 30% nC_4 şi 40% nC_5. Separarea se va face între C_3 şi nC_4 astfel încît din C_3 să se recupereze 90%, iar din nC_4 95%. Condensarea vaporilor de la vîrf se consideră totală, iar temperatura din separator se ia egală cu 40°C.

— Se presupune o distribuţie aproximativă a componenţilor externi: C_2 se consideră integral în produsul de vîrf, iar nC_5 se consideră integral în produsul de bază (tabelul 1).

Tabelul 1

Component	Alimentare, F		Produs de vîrf, P		Produs de bază, B	
	kmoli/h	x_{fi}	kmoli/h	x_{pi}	kmoli/h	x_{bi}
C_2	10	0,1	10,0	0,3390	0	0
C_3	20	0,2	18,0	0,6105	2,0	0,0284
nC_4	30	0,3	1,5	0,0505	28,5	0,4046
nC_5	40	0,4	0	0	40,0	0,5670
	100	1,0	29,5	1,0000	70,5	1,0000

— Se calculează presiunea în vasul separator şi temperatura de la baza coloanei cu relaţia punctelor de fierbere $\Sigma x_i K_i = 1$ ($x_i = x_{pi}$, respectiv x_{bi}) şi temperatura de la vîrful coloanei cu relaţia punctelor de rouă $\Sigma y_i/K_i = 1$ (în cazul de faţă $y_i = x_{pi}$). Din calcul au rezultat: $\pi = 24$ ata; $t_v = 55$°C; $t_b = 145$°C; $t_m = 100$°C.

— La $\pi = 24$ ata şi $t_m = 100$°C se citesc constantele de echilibru şi se calculează volatilităţile relative $\alpha_{i/g} = K_i/K_g$; $\alpha_{C_2} = 4{,}65$; $\alpha_{C_3} = 2{,}07$; $\alpha_{C_4} = 1{,}0$; $\alpha_{C_5} = 0{,}466$.

— Se calculează constantele a şi b din ecuaţia (2) prin scrierea acesteia pentru cei doi componenţi-cheie:

$$\lg \frac{18{,}0}{1{,}5} = 2{,}07\ a + b$$

respectiv:

$$\lg \frac{2{,}0}{28{,}5} = a + b.$$

Rezultă: $a = 1{,}76$ şi $b = -2{,}84$.

— Se calculează rapoartele d_i/b_i pentru componenţii externi C_2 şi C_5 din ecuaţia (2):

$$\lg \left(\frac{d}{b}\right)_{C_2} = 1{,}76 \cdot 4{,}65 - 2{,}84$$

respectiv:

$$\lg \left(\frac{d}{b}\right)_{C_5} = 1{,}76 \cdot 0{,}466 - 2{,}84.$$

Rezultă: $(d/b)_{C_2} = 2{,}29 \cdot 10^5$ respectiv $(d/b)_{C_5} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$

— Introducînd valorile acestor rapoarte în ecuaţia de bilanţ material din jurul coloanei rezultă:

$b_{C_2} = 4{,}36 \cdot 10^{-5}$ kmoli/h şi $d_{C_2} = 0{,}38$ kmoli/h.

Întrucît cei doi componenţi externi C_2 şi nC_5 sînt prezenţi într-o cantitate foarte mică în produsul de bază, respectiv de vîrf, practic, ei nu mai pot modifica valorile parametrilor π, t_m şi $\alpha_{i/g}$, şi ca atare calculul distribuţiei poate fi considerat terminat. Conform regulii lui Hengstebeck, componenţii externi C_2 şi nC_5 pot fi apreciaţi ca nedistribuiţi.

Exemplul 2. Să se calculeze distribuţia tuturor componenţilor din alimentarea F = 100 kmoli/h (tabelul 2) prin metoda Geddes, dacă fracţionatorul este neechilibrat, avînd IF egal cu 2 pentru rectificare şi 4 pentru epuizare.

Pentru rezolvarea problemei se fixează componenţii între care se face tăierea (3 şi 4) şi se presupune o distribuţie aproximativă a tuturor componenţilor între vîrful şi baza fracţionatorului; se calculează apoi parametrii: π, t_v, t_f, t_b, α_i (tabelul 2).

Din tabel rezultă $P = 92{,}8656$ şi $B = 7{,}1344$, deci P/B = 13, ceea ce verifică presupunerea iniţială. Dacă compoziţia obţinută din calcul concordă cu cea presupusă iniţial, respectiv noile valori π t_v şi t_b nu modifică volatilităţile relative, calculul distribuţiei se consideră terminat, iar dacă nu, se repetă calculul de la început.

În acest exemplu au rezultat următoarele grade de separare pentru componenţii 3 şi 4: $\varphi_3 = 24{,}255/25 = 0{,}97$ şi $\varphi_4 = 2{,}75/25 = 0{,}11$. Se observă că φ_4 este mult mai mic decît φ_3, deoarece valoarea indicelui *IF* (deci puterea de separare) pentru zona de rectificare este mică.

Exemplul 3. Să se calculeze distribuţia componenţilor din exemplul 1 folosind ecuaţiile (6)—(8) pentru cazul fracţionatorului echilibrat (coloană ce lucrează la raţie infinită de reflux).

— Pentru rezolvare se consideră aceeaşi distribuţie a componenţilor externi din exemplul 1 şi, deci, aceleaşi valori α_i.

— Se calculează indicele de fracţionare IF cu ecuaţia (6).

$$IF = \frac{\lg \frac{18}{1{,}5} - \lg \frac{2{,}0}{28{,}5}}{\lg 2{,}07} = 7{,}1$$

Tabelul 2

Component	x_{fi}	α_i	$\lg \alpha_i$	$\lg \frac{x_{pi}}{x_{bi}}$	$\frac{x_{pi}}{x_{bi}}$	Se presupune $P/B = 13{,}0$				
						$\frac{P}{B}\frac{x_{pi}}{x_{bi}}$	Bx_{bi}	Px_{pi}	x_{bi}	x_{pi}
1	0,15	3,16	0,5	2,0	100,0	1 300	0,0116	14,9884	0,00162	0,161
2	0,20	2,00	0,3	1,2	15,8	205	0,0978	19,9022	0,01370	0,215
3	0,25	1,26	0,1	0,4	2,51	32,6	0,745	24,255	0,10458	0,261
ipotetic		1,00	0	0	1,00	—	—	—	—	—
4	0,25	0,795	−0,1	−0,2	0,63	8,20	2,75	22,25	0,3851	0,239
5	0,15	0,501	−0,3	−0,6	0,25	3,25	3,53	11,47	0,4950	0,124
	1,00						7,1344	92,8656	1,00000	1,000

— Se calculează raportul (d/b) pentru cei doi componenţi externi cu ecuaţia (7):

$$\lg\left(\frac{d}{b}\right)_{C_5} = 7{,}1 \lg\left(\frac{4{,}65}{2{,}07}\right) + \lg\frac{18{,}0}{2{,}0} = 3{,}454;$$

$$\left(\frac{d}{b}\right)_{C_2} = 2{,}84 \cdot 10^3;$$

$$\lg\left(\frac{d}{b}\right)_{C_5} = 7{,}1 \lg\left(\frac{0{,}466}{2{,}07}\right) + \lg\frac{18{,}0}{2{,}0} = 3{,}696;$$

$$\left(\frac{d}{b}\right)_{C_5} = 2{,}02 \cdot 10^{-4}.$$

Combinînd aceste rapoarte cu ecuaţia de bilanţ material din jurul coloanei, rezultă: $d_{C_5} = 8{,}08 \cdot 10^{-3}$ kmoli/h, iar $b_{C_2} = 3{,}52 \cdot 10^{-3}$. Aceleaşi rezultate se obţin şi cu ecuaţia (8).

Exemplul 4. Să se stabilească prin calcul, cu relaţia (17), dacă componenţii externi din exemplul 1 pot fi sau nu consideraţi distribuiţi conform criteriului lui S h i r a s şi colaboratorii.

Considerînd, pentru simplificare, alimentarea la punct de fierbere, din relaţia (10) rezultă $x_{\theta i} = x_{fi}$.

Aplicînd succesiv relaţia (9) pentru cei doi componenţi externi (C_2 şi nC_5), rezultă:

— pentru C_2:

$$d = \frac{0{,}1}{2{,}07-1}\left[\frac{18{,}0\,(4{,}65-1)}{0{,}2} - \frac{1{,}5\,(4{,}65-2{,}07)}{0{,}3}\right] = 29{,}4$$

respectiv:

$$\frac{d}{f} = \frac{29{,}4}{10{,}0} = 2{,}94;$$

pentru C_5:

$$d = \frac{0{,}4}{2{,}07-1}\left[\frac{18{,}0\,(0{,}466-1)}{0{,}2} - \frac{1{,}5\,(0{,}466-2{,}07)}{0{,}3}\right] = -15$$

respectiv:

$$\frac{d}{f} = -\frac{15{,}0}{40{,}0} = -0{,}375.$$

Conform criteriului lui Shiras, cei doi componenţi sînt nedistribuiţi.

Dacă volatilităţile relative ale componenţilor externi sînt apropiate de cele ale componenţilor — cheie, iar gradele de recuperare ale acestora din urmă sînt relativ scăzute, cu relaţia (9) se poate stabili distribuţia componenţilor la raţia minimă de reflux (tabelul 3).

Tabelul 3

Component	$\alpha_{i/u}$	f_i	x_{fi}	d_i	b_i	x_{pi}	x_{bi}
1	1,3	25	0,25	22,5	2,5	0,45	0,05
2(u)+	1,2	25	0,25	17,5	7,5	0,35	0,15
3(g)+	1,0	25	0,25	7,5	17,5	0,15	0,35
4	0,9	25	0,25	2,5	22,5	0,05	0,45
		100	1,00	50,0	50,00	1,00	1,00

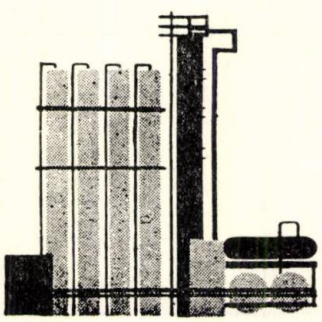
* Pentru cheie uşor şi greu s-au fixat recuperări de 70%

Bibliografie

1. B o n n e r, J. S. Petrol Proces. **11**, nr. 6, 1956, p 64.
2. B o n n e r, J. S. Chem. Eng. Progr. Sym. Ser. 55, nr. 21, 1959, p. 87.
3. E d i s o n, A. J. M. S. T h e s i s Chemical Engineering University of Delaware, 1961, cit. [12].
4. E r b a r, H. J. şi M a d d o x, R. N. Petrol. Ref. **40**, nr. 5, 1963, p. 183.
5. F e n s k e, M. R. Ind. Eng. Chem. **24** 1932, p. 482.
6. G e d d e s, L. R. A.I.Ch. E. J, 4, nr. 12, 1958, p. 389.
7. G i l l i a n d, E. R. Ind. Eng. Chem. **32**, 1940, p. 1220.
8. H e n g s t e b e c k, J. R. Trans. A.I.Ch.E. **42**, 1946, p. 309, cit. [13].
9. H e n s t e b e c k, J. R. Distillation, Principles and Design Procedures, Reinhold Publishing, Corporations, New York, Chapman Hall, Ltd London 1961.
10. L e w i s, W. şi M a t h e s o n, G. L. Ind. Eng. Chem. **24**, 1932, p. 494,, cit. [13].
11. O l i v e r, D. E. Diffusional Separation Processes: Theory, Design and Evaluation John Wiley, Sons, Inc., New York, London, 1966.
12. P e r r y, J. H. Chemical Engineeres' Handbock, Mc Graw-Hill Chemical Engineering Series, 1963.
13. R o b u, I. V. Distilare fracţionare Ed. tehnică, Bucureşti, 1963.
14. S h i r a s, R. N., H a n s o n, D. N. şi G i b s o n, C. H. Ind. Eng Chem. **42**, 1950, p. 871.
15. S m i t h, B. D. Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw-Hill Book Company Inc., 1963.
16. S t r ă t u l ă, C., M a r i n o i u, V. şi S o r e s c u, G h. Programarea proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie. Ed. tehnică, în curs de apariţie.
17. T h i e l e, E. W. şi G e d d e s, L. R. Ind. Eng. Chem. **25**, 1933, p. 289.
18. W a n g, C. J. şi H e n k e, E., Hydroc. Proc. Petrol. Ref. **45**, nr. 8,1966, p. 155.

C. STRĂTULĂ

Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti
Facultatea de tehnologie
şi chimizare a ţiţeiului şi gazelor
Catedra de inginerie petrochimică



Chimia românească la INCHEBA '76

Prezentă de şase ani consecutiv la tîrgul internaţional de produse chimice INCHEBA — Bratislava, manifestare internaţională care şi-a cîştigat un binemeritat renume, industria chimică din România a marcat şi în acest an la ediţia a VIII-a (25 iunie — 2 iulie) un însemnat succes. Într-o companie prestigioasă — 480 de firme expozante din 23 de ţări — România a prezentat într-un pavilion propriu întreaga gamă a produselor chimice realizate în ţară şi oferite la export prin intermediul întreprinderilor de comerţ exterior CHIMIMPORTEXPORT, DANUBIANA şi PETROLEXPORT.

Oficialităţile — printre care s-au numărat primul secretar al C.C. al P.C. din Slovacia, Josef Lenart, primul ministru al R. S. Slovace, Petr Colotka, vicepreşedintele guvernului federal, Jan Gregor, alţi conducători de partid şi de stat din R. S. Cehoslovacă, specialiştii, oamenii de afaceri, publicul extrem de numeros ca şi o seamă de invitaţi de peste hotare au avut cuvinte de aleasă apreciere la adresa ingeniozităţii prezentării, a diversităţii şi a calităţii produselor etalate.

Un succes deosebit l-au înregistrat tratativele comerciale desfăşurate cu acest prilej, contractele încheiate cu partenerii cehoslovaci şi străini, dovedind interesul crescînd faţă de produsele noastre.

Prezenţa la tîrg a unei delegaţii a Ministerului industriei chimice din ţara noastră condusă de tov. adjunct al ministrului inginer Iustin Rogoz a prilejuit un amplu şi rodnic schimb de experienţă în domeniul chimiei, a marcat noi paşi pe calea dezvoltării schimburilor comerciale româno-cehoslovace.

Continuînd seria bunelor rezultate obţinute la concursurile organizate anual în cadrul tîrgului, la ediţia din acest an a concursului pentru cele mai bune produse chimice de larg consum, industria chimică românească a dobîndit 2 medalii de aur — pentru deodorantul PERLA şi caseta de produse cosmetice MAGNOLIA (realizate de Întreprinderea de produse cosmetice FARMEC-Cluj-Napoca) precum şi 10 diplome de onoare pentru gamele GHEPARD, FAUN, MIRAJ, MARY GILBERT (Întreprinderea MIRAJ-Bucureşti), deodorantele pentru încăperi, FARMEC şi LILIAC (Întreprinderea FARMEC-Cluj-Napoca), săpunurile de toaletă STELA, GRAND-LUX şi săpunul lichid STELA (Întreprinderea STELA-Bucureşti), detergentul OXATIM (Întreprinderea de detergenţi Timişoara).

Dintre acţiunile organizate în cadrul pavilionului României s-a remarcat întîlnirea cu reprezentanţi ai presei la care au participat numeroşi ziarişti, redactori ai publicaţiilor centrale, ai periodicelor, ai radioului, ai televiziunii etc. Aceştia au manifestat un interes cu totul deosebit faţă de ascendenţa chimiei româneşti, întrebările lor şi discuţiile purtate demonstrînd în acelaşi timp dorinţa de a găsi cît mai curînd pe piaţa cehoslovacă produsele prezentate în standuri.

Ziarele apărute în această perioadă şi în special LUD, VECERNIK, SMENA, ROLNICKY NOVINY, emisiunile de radio şi televiziune au acordat spaţii însemnate prezenţei româneşti la tîrg.

Buletinul de presă al tîrgului difuzat zilnic celor aproximativ 200 ziarişti cehoslovaci şi 90 gazetari străini acreditaţi la INCHEBA '76 a înserat în paginile sale un substanţial material informativ cu privire la chimia românească şi produsele acesteia.

Difuzarea unui bogat material publicitar, printre care o ediţie specială color în limba slovacă au contribuit de asemenea la popularizarea rezultatelor industriei chimice româneşti.

Succesul românesc la această importantă manifestare internaţională, este demonstrat de declaraţia pe care Dr. Imrich Minar, directorul general al tîrgului INCHEBA ne-a făcut-o:

„Pavilionul industriei chimice româneşti la INCHEBA '76 ne-a produs o impresie deosebită. Concepţia lui reprezintă o reuşită îmbinare a criteriului estetic cu cel funcţional. Această prezenţă completează imaginea ce o avem despre România ca ţară cu un potenţial industrial în plină dezvoltare. Produsele expuse, gradul lor de finisare şi ambalajele sînt în acest sens dovezi grăitoare. Apreciem că vizitînd standurile industriei chimice româneşti la INCHEBA '76 nu numai specialiştii, dar şi marele public rămîn cu cele mai bune impresii".

IULIU RUŢĂ

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Durata de livrare a utilajelor destinate industriei chimice

În urma fenomenelor de stagnare care au apărut în țările capitaliste industrializate și a restrîngerii volumului de investiții, duratele de livrare a utilajelor industriei chimice au devenit în acest an mai reduse decît în urmă cu 2—3 ani. În S.U.A., de exemplu, pentru utilajele tehnologice uzuale termenele de livrare în anul 1976 au fost în medie de 4—6 luni, cu o lună mai scurte decît în anul 1975 și cu pînă la două luni și jumătate mai scurte decît în primăvara anului 1974.

Dintr-o analiză făcută de Departamentul economic al companiei nord-americane Mc.Graw Hill, rezultă următoarea evoluție a duratei de livrare a utilajelor destinate industriei chimice, exprimată în săptămîni:

	aprilie 1976	septembrie 1975
Cazane de abur neasamblate	60—72	72—96
Cazane de abur asamblate	60—88	26—60
Condensatoare	36—50	20—50
Schimbătoare de căldură din oțel	24—31	24—50
Schimbătoare de căldură din aliaje	38—50	40—50
Schimbătoare de căldură, răcitoare aer	28—52	28—55
Schimbătoare de căldură agabaritice și reactoare de presiune înaltă	40—52	30—45
Reactoare și coloane din oțel	35—50	30—50
Reactoare și coloane din aliaje	35—52	35—50
Rezervoare agabaritice neasamblate	25—50	25—60
Rezervoare sub presiune	42—60	45—65
Agitatoare	22—30	22—30
Compresoare centrifugale	27—120	46—120
Compresoare cu cilindri opuși	38—50	40—50
Turnuri de răcire	20—30	25—30
Pompe centrifuge	15—65	15—65
Pompe cu cilindri opuși	16—65	16—65
Pompe rotative	20—52	30—55
Turbine cu abur	56—125	56—125
Motoare electrice pînă la 250 CP	10—40	10—40
Motoare electrice de peste 250 CP	20—57	20—57
Conducte din materiale plastice	2—4	2—4
Conducte din oțel	4—20	4—20
Conducte din aliaje	7—40	15—40
Flanșe și fitinguri din oțel	6—30	10—30
Flanșe și fitinguri din oțeluri inoxidabile	12—48	12—48
Armături din oțel	18—40	18—40
Armături din aliaje	16—60	16—60
Oțel beton	2—5	2—5
Construcții metalice	4—25	4—16
Materiale refractare izolatoare	10—40	10—40

Din examinarea acestor date rezultă o tendință de creștere a duratei de livrare la cazanele de abur asamblate, la schimbătoarele de căldură agabaritice și la reactoarele de înaltă presiune.

În schimb, la schimbătoarele de căldură obișnuite și la rezervoare, care au o pondere importantă în ansamblul producției de utilaje pentru industria chimică, s-a manifestat o tendință de reducere a duratei de livrare.

În ceea ce privește prețurile utilajelor, pe ansamblu, acestea au crescut pe piața nord-americană cu 6—10%, în special la schimbătoarele din oțel carbon, vase sub presiune și conducte. La celelalte grupe de utilaje, prețurile au rămas practic constante, datorită concurenței dintre producători, care și-au mărit în ultimii ani capacitățile de producție și nu primesc comenzi pe măsura noilor capacități. Pe piața japoneză se afirmă că, în ultimul an, prețul utilajelor de înaltă presiune a scăzut cu 10—30%, din aceleași motive; se speră într-o redresare a prețurilor numai pe măsura reluării activității de investiții la nivelul atins în anii 1973—1974.

• tehnico-științifice

Noi tehnologii

Institutul de cercetări al industriei chimice japoneze a dat publicității recent un **nou procedeu pentru obținerea hidrogenului pe cale termochimică**, folosind oxidul de calciu și iodul la temperaturi de sub 1 000°C. Cei doi reactanți puși în contact la temperaturi de sub 100°C formează iodatul de calciu, care este supus unui proces de piroliză la temperaturi între 500 și 800°C. Din acest proces rezultă iodură de calciu și oxigen. Iodura de calciu rezultată, în contact cu vaporii de apă, la temperaturi de aproximativ 500°C, duce la formarea de acid iodhidric și oxid de calciu. După separarea oxidului de calciu, acidul iodhidric este supus unui proces de piroliză la temperaturi între 300 și 700°C, cu formare de iod și hidrogen. La răcirea produselor rezultate, iodul se separă prin solidificare. Interesul pe care îl prezintă acest procedeu, la care consumurile energetice nu au fost comunicate, constă în faptul că atît oxidul de calciu, cît și iodul folosiți inițial se regenerează, iar apa folosită este valorificată integral, întrucît rezultă atît hidrogen, cît și oxigen.

★

Procedeul pentru obținerea hidrogenului prin reformarea hidrocarburilor cu vapori este experimentat de către societatea Grande Paroisse, în colaborare cu grupul Heurtey. Spre deosebire de procedeele existente, în care se folosesc catalizatori în pat fix, în acest proces se utilizează catalizatori în pat fluidizat, ceea ce permite folosirea ca materii prime a unor fracțiuni mai grele, cum ar fi, de exemplu, motorina sau păcura cu un conținut de sulf ce nu trebuie să depășească 2%. Un avantaj

al noului procedeu constă în faptul că pentru a produce 2 000 m³ hidrogen, se poate folosi o tonă de combustibil greu, care costă numai 70 dolari, comparativ cu o tonă de benzină ușoară, care costă circa 127 dolari. Cercetările durează de 4 ani și se apreciază că se vor încheia la sfîrșitul acestui an, costul lor fiind estimat la 1,6 mil. dolari.

Procedeul constă în introducerea unui amestec de hidrocarburi și abur cu o viteză controlată peste stratul de catalizatori, alcătuiți din granule fine, ale căror diametre variază între 60 și 630 μ. La ieșirea din reactor gazele rezultate conțin circa 70% hidrogen, precum și oxid și bioxid de carbon. Reacția de reformare decurge la presiunea de 10 at și temperatura de 850—920°C.

Un alt avantaj îl reprezintă faptul că cocsul format în timpul procesului se depune direct pe granulele de catalizator, care după reacție sînt arse într-un curent de aer și apoi reintroduse în reactor. Catalizatorul, format din oxizi de crom, cobalt și molibden pe suport de alumină, are o perioadă de utilizare foarte lungă. Ținînd seamă că în perspectivă se apreciază că necesarul de hidrogen pentru amoniac, metanol, cracarea și desulfurarea fracțiunilor petroliere grele etc. este în creștere, autorii procedeului apreciază că reformarea cu vapori în pat fluidizat va fi utilizată pe plan mondial în aproximativ 200—300 de instalații cu capacități de producție de pînă la 200 000 Nm³.

★

În procedeul de fabricare a clorurii de vinil monomer prin oxiclorurare, folosind un reactor de oxiclorurare în pat fix, utilizarea oxigenului în locul aerului ca agent de oxidare prezintă următoarele avantaje:

— reducerea sensibilă a noxelor care se răspîndesc în atmosferă;

— creșterea importantă a capacității de producție a instalației existente cu un spor minim de investiții;

— obținerea de randamente îmbunătățite;

— prelungirea duratei de utilizare a catalizatorului.

În cazul unor instalații noi de clorură de vinil monomer, folosirea oxigenului în locul aerului duce la o reducere a investiției specifice.

Cel mai important avantaj al utilizării oxigenului în procesul de oxiclorurare constă în reducerea substanțială a volumului de gaze care se răspîndește în atmosferă.

În cazul folosirii aerului ca agent de oxidare în instalațiile de clorură de vinil, se degajă în atmosferă un volum de 450—650 Nm³ gaze reziduale pe tona de clorură de vinil. La o instalație de 300 000 t/an clorură de vinil cantitatea de gaze reziduale ce se degajă în atmosferă variază între 17 000 și 24 000 m³/h. Aceste gaze conțin în cea mai mare parte azot, oxigen nereacționat și mici cantități de oxizi de carbon și, de asemenea, mici cantități de etilenă și de hidrocarburi clorurate. În gazele reziduale conținutul în dicloretan variază între 0,1 și 0,2%.

Comparativ cu aceasta, în cazul folosirii oxigenului volumul de gaze reziduale scade la 1—5%, ceea ce reprezintă o reducere de 20 pînă la 100 de ori, acestea putînd fi arse fără cheltuieli sensibile în costul investiției sau al clorurii de vinil rezultate. O altă variantă propusă de Compania Stauffer Chemical constă în trimiterea acestor gaze bogate în etilenă, printr-un uscător, în reactorul de clorurare directă, în care etilena este transformată cantitativ în dicloretan.

Alt avantaj important în folosirea oxigenului ca agent de oxidare constă în faptul că se mărește capacitatea de producție a reactoarelor de oxiclorurare cu pînă la 100%. Datorită capacității calorice mai mari a amestecului de etilenă-oxigen decît de etilenă-azot-oxigen, etilena se comportă ca un moderator de temperatură printre țevile reactorului, realizîndu-se astfel o temperatură mai uniformă în reactor. Ca urmare, gradienții de temperatură longitudinali și radiali sînt mai mici și suprafața de transfer este folosită mai eficient, situație în care, pentru o capacitate de producție dată, mărimea reactorului poate fi redusă sensibil, practic la jumătate, fapt ce se reflectă pozitiv și asupra volumului total al investiției.

Tot datorită faptului că în reactor temperatura este mai uniformă și mai redusă în cazul folosirii oxigenului, durata de utilizare a catalizatorului pentru oxiclorurare este mai mică.

Un ultim avantaj constă în faptul că randamentele sînt mai bune, datorită reducerii volumului de gaze reziduale și a formării unor cantități mai mici de produse secundare, ca urmare a folosirii unei temperaturi de lucru mai coborîte. Folosirea oxigenului în locul aerului prezintă, însă, și două dezavantaje, și anume: faptul că prețul oxigenului nu trebuie să depășească economia ce se realizează în costul clorurii de vinil prin înlocuirea aerului, economie care se cifrează la circa 4 $/t clorură de vinil, precum și pericolul de explozie ce apare la manipularea oxigenului pur.

O analiză din punct de vedere economic comparativă, a celor două variante tehnologice s-a făcut pentru o instalație de clorură de vinil de 300 000 t/an, luînd în considerare prețul materiilor prime și al utilajelor din S.U.A. la nivelul anului 1976.

Din aceasta au rezultat următoarele:

	Economii, mil. dolari/an
— materii prime	1,0
— catalizator	0,2
— amortizări	0,3
— amortizări pentru incinerator	0,3
— consumuri de utilități	0,4
TOTAL	2,2

	Cheltuieli suplimentare, mil. dolari/an
costul oxigenului	1,2
cota de amortizare pentru extinderea generatoarelor de abur	0,1
TOTAL	1,3

Din datele prezentate rezultă că, în condițiile date, prin folosirea oxigenului în locul aerului se realizează o economie anuală la costuri de 900 000 dolari, ceea ce duce la o reducere a prețului de cost al clorurii de vinil cu 3 dolari/t.

★

În fabricarea fenolului din benzen și propilenă prin oxidarea cumenului, compania UOP a pus la punct un procedeu de alchilare, în care se folosește un catalizator solid pe bază de acid fosforic. În proces, în afară de oxidarea cumenului au loc următoarele reacții secundare: alchilarea benzenului cu alte olefine existente în materia primă, alchilarea cumenului cu propilena, cu formarea de diizopropilbenzen, și polimerizarea etilenei. Alchilarea benzenului cu alte olefine se elimină prin reducerea conținutului acestora în propilenă. Celelalte reacții secundare se reduc prin folosirea unui raport corespunzător între reactanți. Randamentul în cumen este de 96—97% față de benzen și de 91—92% față de propilenă. Oxidarea cumenului la hidroperoxid de cumen decurge în fază lichidă, folosind ca agent de oxidare oxigenul sau aerul. Soluția de hidroperoxid de cumen în cumen este concentrată într-un evaporator cu film sau vid, cu recuperarea cumenului nereacționat, care este reintrodus în instalația de oxidare.

Soluția concentrată de hidroperoxid de cumen este transformată în fenol și acetonă într-un reactor tubular, în prezența unor cantități mici de acid sulfuric. Excesul de acid este neutralizat, iar produsele sînt separate și purificate. În procesul de oxidare a cumenului se formează ca produse secundare dimetilfenilcarbinol și acetofenonă. Pentru evitarea acestora se preferă temperaturi de oxidare mai joase, dar în această situație sînt necesare reactoare mai mari și, inerent, mai costisitoare, așa încît trebuie găsită o soluție intermediară. Din masa de reacție rezultată după scindare acetona este separată prin fracționare, iar restul masei de reacție este separat în gudroane și o fracțiune de fenol brut, care poate fi purificată pînă la atingerea unei calități de fenol apt pentru clorurare, cu următoarele caracteristici:

Punct de solidificare, °C	min. 40,8
Conținut în apă, p.p.m.	max. 200
Conținut în carbonili (ca oxid de mesitil), p.p.m.	max. 50
Culoare Loviboud, % max.	
— roșu	0,1
— galben	0,2
— albastru	absent
Test de clorurare, % max.	0,5

Calitatea acetonei purificate este următoarea:

Aciditate p.p.m. (ca acid acetic)	max, 10
Alcalinitate	absent
Indice de culoare, unități Hazen	max. 5
Impurități alcoolice, unități	min. 15
Reziduuri de evaporare, p.p.m.	max. 10
Distilă între 55,5 și 56,5%	min. 98
Timp de decolorare permanganat, h	min. 4
Conținut în apă, %	max. 0,3

Consumurile specifice obținute pe tona de fenol purificat, apt pentru clorurare, într-o instalație de 100 000 t/an, considerînd că funcționează 8000 h/an, sînt următoarele:

Condensarea catalitică

Benzen	0,934 t
Propilenă (100%)	0,531 t
Cumen produs	1,390 t
Fracțiuni aromatice grele	0,073 t

Faza de scindare

Cumen	1,390 t
Gudroane rezultate	0,120 t
Acetonă rezultată	0,615 t

Utilități per total

Energie electrică	420 kWh
Abur	0,34 t
Apă dedurizată	0,51 m³
Apă de răcire	260 m³
Combustibil 10^6kcal/t	4,1 t

Costul unei instalații de fenol cu o capacitate de producție de 100 000 t/an este estimat la 32,5 mil. dolari, la limita bateriei, iar investițiile-conexe sînt estimate la 6,5 mil. dolari.

★

Pentru **oxidarea directă a etilenei la acetaldehidă** în prezența unui catalizator de clorură de paladiu și clorură cuprică există două variante tehnologice, în funcție de agentul de oxidare folosit: aerul sau oxigenul.

În cazul utilizării oxigenului, procesul de oxidare decurge într-o singură treaptă, în care un amestec de etilenă și oxigen reacționează în prezența catalizatorului cu formare de acetaldehidă, care este separată de gazele nereacționate, ce se recirculează.

În cazul utilizării aerului, procesul decurge în două reactoare distincte, în unul dintre ele reacționînd etilena cu catalizatorul în soluție apoasă, cu reducerea clorurii cuprice la clorură cuprosă și acid clorhidric și cu oxidarea etilenei la acetaldehidă. În cel de-al doilea reactor clorura cuprosă este reoxidată la clorură cuprică cu ajutorul aerului. Catalizatorul astfel regenerat este refolosit în primul reactor.

Din soluția de catalizator subprodusele volatile se elimină prin evaporarea soluției. Produsele secundare mai grele sînt descompuse chiar de către catalizator, prin încălzirea parțială, dar continuă a soluției la temperaturi de 160—170°C. Datorită acestei autopurificări a catalizatorului, viața acestuia este practic nedeterminată, în instalații completîndu-se cantitatea de catalizator necesară numai cînd apar pierderi mecanice, care la rîndul lor sînt minore.

În cazul folosirii oxigenului ca agent de oxidare a etilenei, acesta este introdus simultan cu etilena pe la baza unei coloane umplută cu o soluție de catalizator. Reacția de formare a acetaldehidei decurge la temperatura de 130°C și la presiunea de 3 at. Din reactor se degajă acetaldehida, vapori de apă, etilenă nereacționată și oxigen, care sînt separați de soluția de catalizator cu ajutorul unui taler cu o împîslitură metalică. Prin răcirea produselor evacuate din reactor, acetaldehida se condensează și este separată de celelalte gaze care sînt reciclate în coloana de reacție, pentru valorificarea etilenei nereacționate. Soluția de catalizator din coloana de reacție este reciclată parțial printr-un schimbător de căldură, apoi oxidată cu oxigen la temperatura de 170°C, pentru oxidarea tuturor impurităților acumulate, și reintrodusă în reactor. Soluția brută de acetaldehidă, formată prin condensarea gazelor de reacție, este supusă unei fracționări pentru separarea fracțiunilor ușoare printr-un proces de distilare extractivă cu ajutorul apei. Acetaldehida este separată apoi de apă și purificată printr-o nouă distilare.

În procedeul de oxidare în două trepte, care folosește ca agent de oxidare aerul, etilena este introdusă într-un reactor tubular, în care intră în contact cu o soluție apoasă de clorură cuprică și clorură de paladiu, la o presiune de 8—9 at. Soluția este apoi depresurizată într-un turn, la presiunea atmosferică, în care, datorită exotermicității reacției de oxidare acetaldehida și apa sînt evaporate. Soluția de catalizator rămasă, conținînd o cantitate de clorură cuproasă echivalentă cu cantitatea de acetaldehidă formată, este introdusă într-un oxidator tubular, în care este oxidată cu aer la presiunea de 10 at. După separarea gazelor, soluția de catalizator este readusă în reactorul de oxidare a etilenei, în care clorura cuprică este redusă din nou la clorură cuproasă. Gazele rezultate de la regenerarea catalizatorului conținînd minimum 99% azot pot fi folosite ca gaz inert.

Amestecul de apă-acetaldehidă vaporizat în coloana de depresurizare este supus unei distilări, pentru obținerea unei acetaldehide brute cu un conținut de 60—90%. Din acest amestec se elimină mai întîi fracțiunile ușoare și apoi cele grele. Datorită faptului că în acest procedeu etilena și aerul reacționează separat cu catalizatorul, se poate folosi o etilenă cu o concentrație mai mică decît în cazul oxidării ei cu oxigen. Dacă, însă, concentrația etilenei scade mult sub 95%, apar costuri suplimentare în investiții, datorită creșterii volumului utilajelor.

În ceea ce privește apele reziduale, acestea sînt în cantitate mai redusă la procedeul de oxidare cu aer, decît la cel cu oxigen. Conform estimărilor făcute de firma Hoechst (în prețuri 1974) investiția pentru o instalație de acetaldehidă de 100 000 t/an este de 160 000 DM/t în cazul procedeului cu oxigen și de 300 000 DM/t în cazul procedeului de oxidare cu aer. Această diferență se datorește faptului că în timp ce, la oxidarea cu aer, în valoarea investiției sînt incluse și compresoarele de aer, la oxidarea cu oxigen costul instalației de oxigen este prins în prețul de cost al oxigenului.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru fiecare dintre cele două variante tehnologice sînt următoarele (pe tona de acetaldehidă):

	Oxidare cu oxigen	Oxidare cu aer
Etilenă 99,8% vol., t	0,670	0,670
Oxigen, Nm³	275	—
Clorură de paladiu, g	0,9	0,9
Clorură cuprică, g	150	150
Acid clorhidric 100% folosit ca soluție 30%	4	15
Apă de răcire	200	220
Apă tehnologică, m³	6	—
Apă deionizată, m³	1,5	—
Abur, t	1,2	1,2
Energie electrică, kWh	50	300
Azot debitat, Nm³	—	900

Alegerea celui mai economic procedeu depinde de prețul oxigenului, care la rîndul său depinde de posibilitatea de valorificare a azotului. Dacă azotul poate fi valorificat integral la același preț cu oxigenul, prețul acestuia poate fi dedus din cel al energiei electrice, considerînd că 1 Nm³ oxigen costă 1 kWh × 1,25. În cazul în care azotul nu poate fi valorificat, prețul oxigenului pe Nm³ este egal cu 2,5 ori prețul unui kWh. În această ipoteză, la un preț de 0,05 DM/kWh prețul oxigenului variază de la 0,0625 DM/Nm³, în cazul utilizării integrale a azotului, la 0,125 DM/Nm³, în cazul nevalorificării azotului.

Din analizele făcute în aceste ipoteze rezultă că în cazul capacităților mici (sub 80 000 t/an) oxidarea cu oxigen duce la un preț de cost mai mare al acetaldehidei decît oxidarea cu aer, care devine mai ieftină la capacități mai mari. O concluzie inversă s-a dedus și din analiza procedeelor de fabricare a etilenoxidului prin oxidarea etilenei cu aer sau cu oxigen. Diferențele dintre cele două procedee constau în faptul că în cazul folosirii oxigenului este necesară o secție de separare a bioxidului de carbon rezultat ca subprodus în timpul reacției, în timp ce în cazul folosirii aerului sînt necesare o instalație pentru comprimarea aerului și o secție de recuperare a oxidului de etilenă din gazele reziduale. Consumurile specifice pe tona de etilenoxid, în fiecare variantă, sînt următoarele:

	Oxidare cu oxigen	Oxidare cu aer
Etilenă, kg	910	990
Energie electrică, kWh	1250	1430
Abur, t	0,2	1,0
Apă de răcire, m³	560	670
Apă demineralizată, m³	4,5	—

Din datele prezentate rezultă un consum mai mic de materii prime și utilități în cazul folosirii oxigenului, și în special de etilenă, a cărei pondere în prețul

total de cost al etilenoxidului atinge 65%. Din analiza comparativă a investițiilor specifice rezultă că ele sînt comparabile pentru investiții de 25 000 t/an etilenoxid. Pentru capacități de producție mai mari, cheltuielile suplimentare la instalațiile de oxidare cu aer, determinate de instalația de aer comprimat, precum și la secțiile de separare a subproduselor, depășesc costul instalațiilor de oxigen, așa încît apare mai avantajoasă oxidarea cu oxigen. Prețul de cost al etilenoxidului se afirmă a fi în medie cu 10% mai mic în cazul oxidării cu oxigen, față de oxidarea cu aer.

Procedeul I.C.I. de tratare a reziduurilor

În Republica Federală Germania, la Emlichheim, a intrat în funcțiune, la parametrii proiectați, prima instalație industrială care aplică procedeul firmei engleze I.C.I. de tratare a reziduurilor de la fabricarea amidonului din cartofi, denumit Deep Shaft Effluent Treatment Process. Caracteristica acestui procedeu de tratare biologică o constituie viteza mare de transfer al oxigenului și construcția specială a reactorului. Acesta este închis și așezat vertical, ceea ce duce la economie de spațiu și rezolvă problema mirosului. De asemenea, spre deosebire de procedeul convențional de tratare aerobă, este mult mai puțin sensibil la variația condițiilor climatice. Datorită presiunii de 10—15 at de la baza reactorului, solubilitatea oxigenului crește de 10—15 ori, și de aici o viteză ridicată de transfer al acestuia din aer în apă, de pînă la 3 kg/m³ h. O instalație-pilot similară cu cea existentă la Billingham — Anglia este în curs de realizare în Canada, în scopul adaptării noii tehnologii I.C.I. la standardele din această țară.

Un reactor pentru temperaturi foarte ridicate

A fost introdus la scară experimentală un nou reactor care lucrează la o temperatură ultraridicată (UHT Ultrahigh Temperature) și permite prelucrarea unor materii prime foarte variate, în condiții mult avantajoase în comparație cu sistemele existente. Reactorul, pus la punct de societatea americană Tagard Oil of South Gate din California, poate fi utilizat cu succes într-o serie de procese, cum ar fi: obținerea carbonului și hidrogenului prin piroliza hidrocarburilor; producerea gazelor de sinteză prin reformarea cu abur a compușilor cu carbon, inclusiv a cărbunelui, și dehidrogenarea hidrocarburilor saturate, de exemplu a propanului și etanului, cu obținerea etilenei și propilenei. Temperatura la care se poate ajunge cu acesta, de 950—1 550°C, se realizează prin radiație, în loc de convecție sau conducție, ca în cazul reactoarelor clasice.

Ca fluid de răcire se utilizează un gaz, cum ar fi azotul sau hidrogenul.
În cadrul rafinăriei de la Lunday a societății Tagard Oil Co. funcționează de circa un an, cu rezultate foarte bune, un prototip industrial.

Cercetări privind reciclarea deșeurilor de materiale plastice

Guvernul Republicii Federale Germania va contribui cu 4,75 mil. DM la programul de cercetare inițiat în vederea stabilirii unui procedeu eficient de reciclare a deșeurilor de materiale plastice, aplicînd tehnica de piroliză, hidroliză și topire.
Se apreciază că anual vor fi de prelucrat circa 1,2 mil. t de astfel de deșeuri.
Dintre metode, cea de prelucrare prin piroliză, studiată din 1970 în cadrul Universității din Hamburg, este cea mai avansată. Astfel, s-a proiectat și este în curs de realizare o instalație-pilot care va prelucra circa 100 kg/h deșeuri. Acest procedeu, care realizează piroliza acestor deșeuri într-un reactor în strat fluidizat, la 500—1 000°C, este foarte flexibil, putînd fi adaptat ușor la orice deșeu.
Astfel, compoziția produselor rezultate în proces și care reprezintă circa 60% din greutatea deșeurilor poate fi influențată de condițiile de lucru. În cazul în care se prelucrează resturile de polietilenă și polipropilenă, se obțin produse aromate în proporție de 40%. O parte din gazele rezultate în proces sînt arse în sistem, pentru a se asigura temperatura necesară. S-a constatat că deșeurile de policlorură de vinil se pretează a fi cel mai bine prelucrate după această metodă. Dacă rezultatele obținute vor fi bune, se va construi o instalație experimentală cu o capacitate de 1 t/h.
S-a studiat, de asemenea, hidroliza acestor deșeuri de materiale plastice cu vapori de apă, la temperatură și presiune ridicată, constatîndu-se că această metodă nu poate fi aplicată în toate cazurile. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu deșeuri de poliuretani.
Este în funcțiune o instalație-micropilot pe care se vor studia și reziduurile de poliesteri și poliamide.
Institutul pentru prelucrarea materialelor plastice de la Aachen a descoperit o tehnică ce face posibilă reciclarea materialelor termoplastice prin retopire, după o prealabilă granulare. Problema de care trebuie să se țină seamă în acest caz este posibilitatea impurificării.

O nouă rășină schimbătoare de ioni

Societatea Bayer a pus la punct fabricarea unei noi rășine schimbătoare de ioni pe bază de poliesteri, denumită comercial Lewatit HDS, care se utilizează în cultura hidroponică — cultivarea plantelor fără sol. Aceasta a fost verificată de departamentul horticol al firmei amintite, pe 150 de plante diferite, în special decorative, care au putut crește pe rășină. Substanțele nutritive de bază N_2, P_2O_5 și K_2O, precum și microelementele au fost preluate de plantă din sărurile dizolvate în apa adăugată pe rășină.

Un nou elastomer termoplastic

Societatea International Synthetic Rubber (I.S.R.) a introdus în fabricație un nou elastomer termoplastic, care are la bază ca materie primă numai etilenă și propilenă.

Produsul, denumit comercial Uneprene, este similar cu Intolan EPDM, fabricat de aceeași firmă, dar diferă de acesta prin raportul etilenă/propilenă și structura cristalină. Se afirmă că materialul are caracteristici foarte bune de prelucrare prin injecție și extrudere. De asemenea, nu necesită a fi vulcanizat și poate fi ușor colorat.
Prețul de cost este de 650 lire sterline/t.

Acid tartric sintetic

Societatea vest-germană Degussa a studiat și a pus la punct, în comun cu firma austriacă Österreichische Chemische Werke, un procedeu de fabricare a acidului tartric racemic, folosind ca materie primă anhidrida maleică. Acesta se caracterizează printr-un randament ridicat — peste 97% — raportat la anhidrida maleică, și o puritate foarte mare a produsului (sub 5 p.p.m. metale grele). Se prevede realizarea unei fabrici de 8000 t/an la Weissenstein.

Prima instalație industrială care aplică procedeul Sirotherm

În Australia, la Osborne, a intrat în funcțiune prima instalație industrială de desalinare a apei, care lucrează după procedeul Sirotherm, pus la punct în comun de către Common-Wealth Scientific Industrial Research și I.C.I.

Unitatea, cu o capacitate de 600 000 l/zi, reduce conținutul de sare de la 800 la 100 p.p.m. Metoda aplicată folosește o rășină schimbătoare de ioni specială, care se regenerează prin spălare cu apă caldă și nu printr-un tratament chimic. Se afirmă că se poate aplica unei ape ce conține pînă la 3 000 p.p.m. sare.

Separator pentru particule foarte mici

Societatea Gulf Science and Technology a introdus la scară industrială un separator de particule solide în suspensie, cu dimensiuni de pînă la 5 μ.
Inițial, acesta a fost patentat pentru recuperarea catalizatorului foarte fin dispersat din circuitele de gaze de hidrocarburi, dar ulterior s-a constatat că acest separator poate fi utilizat cu succes la îndepărtarea catalizatorului fin și a materialelor fibroase din uleiurile vegetale.

* * *

· cooperare - dezvoltare

În Tunisia a fost aprobat un important program de investiții în vederea dezvoltării producției de îngrășăminte complexe. În acest sens la Gabés, se va construi în două etape, un mare combinat format din șase fabrici. În prima etapă, se vor realiza: instalația de acid sulfuric, care va utiliza sulf din import, cea de acid fosforic, de 330 000 t/an, și de fosfat diamoniacal, de 300 000 t, care urmează să fie date în funcțiune, în 1978. Tehnologia pentru fabricarea acidului fosforic aparține societății tunisiene Sociéte Industrielles d'Acid Phosphorique et d'Engrais. În etapa a doua, pînă în 1980, se vor construi o fabrică de amoniac cu o capacitate anuală de 300 000 t, una de acid azotic de 270 000 t și una de fosfat monoamoniacal. Instalația de amoniac este prima de acest fel din țară care utilizează ca materie primă gazul natural din zăcăminte locale.

★

Societatea Petkim Petrokimya — Turcia a anunțat că va investi 14 mil. dolari în construirea, în cadrul complexului de la Yarimca Izmit, a unei instalații pentru fabricarea cauciucului stiren butadienic. Capacitatea proiectată este de 20 000 t/an și urmează să intre în funcțiune în luna noiembrie 1978. Pe aceeași platformă societatea va construi și o fabrică de anvelope, care va produce anual 1,25 mil. anvelope și 660 000 tuburi.

★

În R. F. Germania, în zona Braunschweig, societatea Fein — und Agrochemie (FAC) construiește un complex pentru fabricarea erbicidelor carbamice și a unor produse organice fine. Investițiile se ridică la 5 mil. DM și urmează să fie finalizate în acest an. Licența de fabricație aparține firmei Reuter Technologie.

★

Societatea Petrogas Malaysia a planificat construirea, la Port Dickson, a unui complex petrochimic, care va costa 500 mil. dolari. În prima etapă se vor realiza o fabrică de etilenă cu o capacitate anuală de 200 000 t, una de amoniac, de 1 200 t/zi și una de uree de 1 200 t/zi.

★

La Dabayya—emiratul Abu Dhabi, societatea I.H.I. montează patru instalații pentru desalinirea apei de mare, fiecare cu o capacitate de 18 000 m^3/zi. Conform condițiilor din contract, a cărui valoare este de 16 100 mil. yeni, darea în funcțiune va avea loc eșalonat, și anume: în aprilie și septembrie 1978.

★

Pe baza unui contract semnat cu societatea Procon Ine, firma T.R.W. Inc. asigură engineeringul și livrarea unei instalații experimentale pentru desulfurizarea cărbunilor, care va fi montată la Capistrano — California.
Aceasta va recupera sulful din cărbuni, asigurînd totodată normele în vigoare impuse de Agenția pentru protecția mediului înconjurător (E.P.A.). Darea în funcțiune va avea loc în anul 1977.

★

Societatea Diamond Shamrock construiește la La Porte — Texas o fabrică de clorură de vinil-monomer cu o capacitate anuală de 453 000 t, care va costa 100 mil. dolari.
Firma Lummus este constructorul instalației și, conform contractului, răspunde de engineering și de livrarea utilajelor. Intrarea în producție va avea loc la jumătatea anului 1978. Produsul finit va fi utilizat de către Societatea Diamond la fabricarea policlorurii de vinil, în mare parte în cadrul complexului din apropiere de la Deer Park.

★

În cadrul complexului de la Tarragonna — Spania, societatea Paular va construi o fabrică de metacrilat de metil cu o capacitate anuală de 30 000 t. Aceasta va lucra după tehnologia Montedison and Tecnimont. Firma Foster Wheeler Iberia răspunde de engineering, precum și de instalația de recuperare a sulfatului de amoniu, rezultat ca produs secundar într-o cantitate de 50 000 t/an. Darea în funcțiune este prevăzută pentru începutul anului 1978.
Materia primă, acetoncianhidrina, se va produce în cadrul aceluiași combinat, într-o instalație de 30 000 t/an, care va intra în funcțiune în al doilea trimestru al anului 1977.

★

La sfîrșitul acestui an, la Novara — Italia, va intra în funcțiune, fabrica de carboximetilceluloză cu o capacitate de 15 000 t/an, care va înlocui pe cea existentă de la Rho cu o producție de 3 800 t/an. Cea de-a doua instalație, de 6 000 t/an, planificată a se realiza tot la Novara urmează să producă la sfîrșitul anului 1978.
Societatea Montedison, căreia îi aparțin fabricile amintite, are în vedere construirea unei unități de acid monocloracetic care să fie utilizat ca materie primă atît la obținerea carboximetilcelulozei, cît și a pesticidelor.

★

Societatea olandeză Unilever — Emery investește 40 mil. guldeni pentru dezvoltarea complexului de produse intermediare de la Gonda. Noua fabrică, care va produce acid azelaic și pelargonic, precum și derivații acestora, se va construi în trei ani, producția triplîndu-se în acest fel.
De asemenea, se va realiza și o instalație pentru obținerea acidului azelaic de înaltă puritate, prima de acest fel din Europa.
Acizii azelaic și pelargonic se obțin prin scindarea acidului oleic utilizînd ca materii prime uleiul animal și vegetal, precum și grăsimile. Dintre derivații acestor acizi ce urmează să se producă în cadrul complexului, se au în vedere lubrifianții de temperatură ridicată pentru motoarele de avioane și unii plastifianț cu performanțe crescute.

★

Societatea olandeză Akzo Zout Chemie și cea niponă Toyo Soda construiesc în comun, la Delfzijl, o instalație pentru fabricarea etilendiaminei, cu o capacitate anuală de 15 000 t. Investițiile se ridică la 75 mil. guldeni și urmează să fie finalizate în 1978.
Noua unitate va lucra după tehnologia Toyo Soda care necesită anual 300 000 t abur, rezultînd, totodată, 35 000 t/an produs secundar, pentru care societatea Akzo a găsit utilizare. Materiile prime necesare, și anume dicloretilena și soda caustică, se fabrică în mod curent pe platformă.

★

Societatea Montedison a concesionat licența pentru utilizarea tehnologiei sale de purificare a piritelor calcinate firmei spaniole Spanish Aprovechamiento Integral de Piritas (AIPSA). Procedeul, care recuperează cuprul, zincul și plumbul, precum și o serie de metale nobile sub formă de cloruri metalice și îndepărtează urmele de arsen, urmează să fie aplicat de către AIPSA într-o instalație de 1 mil. t/an, planificată a se construi la Huelva — Spania. Amestecul de oxizi de fier rezultat va fi utilizat în oțelării. Tehnologia a fost studiată și pusă la punct în comun de către Societățile Montedison și Dorroliver, într-o instalație-pilot construită la Scarlino — Italia.

★

La Mersin — Turcia, societatea Azot Sanayii a planificat realizarea unui nou combinat de îngrășăminte complexe, în care va investi 4 690 mil. lire turcești (circa 150 mil. lire sterline) și care urmează să fie dat în funcțiune în 1979.
Aceasta va avea în componența sa o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 630 000 t, care să poată utiliza ca materie primă sulf sau pirită, o instalație de acid fosforic

de 215 000 t/an şi una de fosfat diamoniacal de 420 000 t/an. De asemenea, se va construi o fabrică de amoniac cu o capacitate anuală de 544 000 t, care va utiliza produse nafta, precum şi una de uree de 330 000 t/an. Se are în vedere fabricarea florurii de amoniu (2 600 t/an) şi a criolitei (3100 tone/an) pornind de la acidul fluosilicic recuperat în instalaţia de acid fosforic.

★

U. S. Industrial Chemicals construieşte la Deer Park — Texas o mare instalaţie pentru fabricarea anuală a 272 000 t acid acetic, care va lucra după tehnologia Monsanto, ce foloseşte metanolul ca materie primă. Darea în funcţiune va avea loc în 1979.

Monsanto, pe lîngă procedeu, va da asistenţă tehnică la proiectare şi la punerea în funcţiune.

Această tehnologie se va aplica şi la instalaţia de la Hull — Anglia, aparţinînd firmei B. P. Chemicals, ceea ce va duce la creşterea capacităţii de producţie de la 180 000 la 350 000 t/an.

★

Societatea Lurgi va preda „la cheie", la Lendava — R. S. F. Iugoslavia, pe baza unui contract semnat cu firma I.N.A., o fabrică de metanol care va produce anual 180 000 t.

Gazul de sinteză se va obţine fie din produse nafta, fie din gazul natural, după procedeul Recatro Lurgi va asigura tehnologia de fabricare a metanolului la presiune joasă.

★

În S.U.A., la Van Buren — Arkansas, Diamond Shamrock construieşte cea mai mare instalaţie din ţară pentru fabricarea *d*-pantotenatului de calciu, cu o capacitate anuală de 720 t. Investiţiile se ridică la 10 mil. dolari, şi instalaţia va fi dată în funcţiune în a doua jumătate a anului 1977. O parte din produsul finit se va utiliza ca adaos în hrana animalelor, iar alta se va exporta.

★

În cursul acestui plan cincinal (1976—1980) producţia industriei chimice a R. P. Bulgariei va creşte cu 77%, ceea ce reprezintă 12,3% din totalul producţiei industriale. Astfel, producţia de materiale plastice va creşte de la 140 000 t/an în 1975 la 430 000 t/an în 1980.

În domeniul fibrelor chimice se vor construi noi instalaţii pentru fabricarea fibrelor poliesterice şi polipropilenice.

★

Societatea belgiană Sybetra a obţinut contractul, în calitate de constructor general, pentru realizarea „la cheie" a unui mare combinat de îngrăşăminte complexe, amplasat la Alkaim — Irak. Valoarea acestuia este de 193,8 mil. dinari irakieni (25 800 mil. franci belgieni).

Ca materie primă se va utiliza fosforita indigenă din mina de la Akasbat, care va produce anual 3,4 mil. t/an rocă şi pentru a cărei amenajare se investesc 3 600 mil. franci belgieni. Acest nou complex este format dintr-o fabrică de acid sulfuric, cu trei linii identice de fabricaţie, fiecare cu o capacitate zilnică de 1 515 t, care va lucra după tehnologia Ralph M. Parsons. Instalaţia de acid fosforic de 1 260/ti P_2O_5 va fi proiectată de societatea Coppée — Rust, avînd la bază procedeul Prayon.

Societatea Davy Powergas asigură engineeringul pentru cele trei fabrici de îngrăşăminte complexe, şi anume: una de fosfat monoamoniacal, avînd o capacitate de 250 000 t/an, una de superfosfat triplu, de 600 000 t/an şi alta de îngrăşăminte NPK, cu o capacitate cuprinsă între 200 000 şi 270 000 t/an, în funcţie de sortiment.

Fluorul recuperat de la fabricarea acidului fosforic va servi ca materie primă la obţinerea anuală a 11 000t fluorură de amoniu şi 6 500 t criolită. Primul produs se va fabrica după tehnologia Chemie Linz, iar cel de-al doilea după procedeul Alusuisse's. Întregul complex se apreciază că se va realiza în decurs de patru ani.

★

Methanol Chemie Nederland, filială a firmelor Aczo şi DSM, va construi la Delfzijl — Olanda, o nouă fabrică de metanol, cu o capacitate de 1000 t/zi. Metanolul produs aici va fi extras din gazul metan de la Groningen şi va fi utilizat la fabricarea răşinilor sintetice.

★

În Brazilia urmează să se construiască noi uzine chimice. Astfel, firma Fibase-Insumas Basicos a alocat 16 milioane cruzeiros pentru construirea de instalaţii cu o capacitate de 1500 t/an acid ascorbic. Totodată, societatea Fermenta Productos Chimicos Amalla lucrează la extinderea unei unităţi de producţie a acidului citric cu o investiţie de 12 mil. dolari. Sporul de producţie va fi de 600 t/an.

★

Pe lîngă cele patru rafinării existente în prezent în Suedia (A. D. Shell Koppartrans Göteborg, cu o capacitate de 15 mil. t/an, B. P. Göteborg, cu o capacitate de 5 mil. t/an, Nynäs Petroleum, cu o capacitate de 2,7 mil. t/an şi Scanraff Lysekil cu o capacitate de 7 mil. t/an) va fiinţa în curînd o a 5-a rafinărie la Scanraff, o rafinărie ce va acoperi 50% din necesarul Suediei în acest domeniu.

★

Specialiştii de la firma „Abcor" — Franţa, profilată pe tehnologii şi sisteme de separare, au obţinut o nouă membrană de ultrafiltrare cu o înaltă rezistenţă la agresiune chimică şi *p*H mare, temperaturi de lucru ridicate, instalare şi întreţinere simplificate.

★

Kenya, care pînă în prezent importa în întregime îngrăşămintele chimice, va construi la Mombassa, prin asociere cu o firmă americană, o uzină de îngrăşăminte chimice cu o capacitate de 240 mii t/an.

★

Firma „Tate and Lyle" — Anglia, a realizat un nou detergent foarte activ şi în acelaşi timp neiritant, netoxic şi biodegradabil, obţinut pe baza amestecului dintre zaharoză şi un seu. Noile tipuri de detergenţi vor putea fi folosite sub formă de pulbere pentru suprafeţe emailate sau sub formă de lichid pentru mozaic şi caroseria automobilelor. Aceste pulberi detergente nu sînt singurele posibilităţi de chimizare a zahărului. Este vorba de a se crea cu timpul o nouă ramură a industriei chimice bazată nu pe petrol, ci pe zahăr. Poliozele sau polimerii zahărului vor înlocui o mare parte din derivaţii actuali ai petrolului. Cercetătorii de la „Tate and Lyle" preconizează obţinerea, tot prin această metodă, a diverse produse destinate industriei cosmetice.

★

Numeroase măsuri sînt întreprinse în Iran pentru dezvoltarea industriei chimice şi petrochimice. Planul în curs (1973—1978) a prevăzut pentru acest sector importante fonduri de investiţii, care stau la baza diversificării industriei chimice iraniene. Printre altele, producţia de clorură de polivinil urmează să crească de la 20 la 60 mii t/an. De asemenea un spor important vor înregistra producţiile de metanol şi caprolactamă (80 mii t/an).

★

Societatea belgiană Prayon de la Fored Trooz dezvoltă instalaţiile sale de prelucrare a acidului fosforic de mare puritate. De remarcat, că două treimi din instalaţiile folosite în lumea întreagă pentru obţinerea acestui produs, funcţionează după procedeul pus la punct de specialiştii acestei societăţi. Punerea la punct a unei noi tehnologii de producere a acidului fosforic purificat, satisface exigenţele de calitate ale beneficiarilor. Procedeul original care asigură eliminarea compuşilor indezirabili, produce un acid fosforic alb şi limpede. O primă unitate de 50 de mii t/an acid fosforic produs pe cale umedă şi purificat este în curs de construire la Ruisbroek, în apropiere de Anvers în cadrul instalaţiilor firmei Chemie Rupel filială a Prayon. O altă unitate, tot de 50 mii t/an, va fi construită în apropiere de Liége.

* * *

din țările socialiste

U.R.S.S.

La Combinatul din Lokand (Uzbekistan — U.R.S.S.) a intrat în funcțiune o secție de producere a unei substanțe care prelungește durata anvelopelor. Preparatul, extras din semințe de bumbac, este folosit la fabricarea anvelopelor încă din faza de elaborare a cauciucului. Specialiștii afirmă că acest preparat întîrzie de două ori uzarea pneurilor de automobile și ridică considerabil rezistența lor la frig. Experiențele efectuate dincolo de Cercul Polar Arctic au dat rezultate pozitive. Specialiștii Institutului de cercetări anvelope din Leningrad au definitivat originala tehnologie a producerii acestor anvelope.

★

Chimiștii sovietici au realizat un reactiv denumit „Azerbaidjan-4" utilizat la protecția mărilor și rîurilor de poluare cu ape reziduale. Produsul elimină nu numai reziduurile din apă ci și sărurile de calciu și magneziu, avînd astfel proprietăți anticorosive. Apele marine și minerale tratate cu acest reactiv pot fi folosite în cazanele centralelor electrice și în alte scopuri tehnice. Reactivul va permite economisirea unor mari cantități de apă potabilă în industrie. Obținerea reactivului costă mai puțin decît în cazul aplicării altor metode.

La Baku se construiesc în prezent două instalații pentru epurarea apelor reziduale și apei de zăcămînt prin noua metodă. Economiștii au calculat că numai în industria petrolieră a Azerbaidjan-ului se vor economisi milioane de ruble de investiții, necesare pentru construirea unor instalații prevăzute după un alt proiect.

R. P. Chineză

Cercetătorii și tehnicienii din R. P. Chineză au pus la punct și au generalizat în ultimii ani noi procedee tehnologice moderne în industria de prelucrare a țițeiului și industria chimică. Ca urmare s-au înregistrat progrese deosebite. La Combinatul petrochimic din Lanzhou, de exemplu, datorită utilizării raționale a materiei prime se produce mai mult de jumătate din amoniacul sintetic, fără folosirea carbonului. Tot la acest combinat a fost construit un complex petrochimic care folosește turbocompresoarele pentru gazele de cracare, etilena și propilena. Din anul 1965 și pînă în prezent rafinăria de la Lanzhou a realizat peste 11 000 proiecte noi în cercetarea științifică privind importante probleme tehnice. Printre altele au fost introduse în producție noi tipuri de catalizatori și aditivi.

R. D. Germană

La Weissenborn, R. D. Germană, a început în 1975 să se producă pulberea de celuloză, denumită „Geweten" și care, datorită calităților ei, și-a găsit aplicarea în industria alimentară și farmaceutică. Adăugarea pulberii de celuloză în medicamente asigură dizolvarea rapidă a pastilelor în traiectul digestiv și grăbește absorbția medicamentului. Înlocuind în alimentație o parte din grăsimi și hidrați de carbon cu „Geweten" se pot obține produse dietetice cu mai puține calorii.

★

În 1975, circa 30% din investițiile naționale ale R. D. Germane au fost alocate industriei chimice. Producția acestui sector a sporit cu 45—50% față de 1970. S-a înregistrat o sporire considerabilă în sectorul materialelor plastice și al fibrelor sintetice. Sînt în curs de realizare cîteva proiecte în sectorul petrochimic și anume: construirea unei unități de producere a etilenei la Böhlen cu intrarea în funcțiune în 1976; a unui complex de materiale plastice și de sodă caustică la SCH Skopland cu intrarea în funcțiune în 1979; extinderea producției de cauciuc sintetic la uzina Chemiewerk Greiz Dölan.

R. P. Ungară

În ultimul sfert de veac, producția de medicamente a R. P. Ungare a crescut de 100 de ori. Cea mai mare parte — 70% este destinată exportului din care jumătate în țările socialiste. Dintre fabricile de medicamente, o mare dezvoltare a înregistrat cea din cartierul Kobanya din Budapesta unde se obține o treime din producția globală realizată în această ramură industrială. De remarcat că peste o jumătate din producția acestei fabrici este obținută pe baza cercetărilor proprii.

★

Specialiștii de la Institutul de cercetări în petrol și gaze au elaborat un procedeu de valorificare a uleiului obținut ca subprodus la piroliza benzinei. Deși este prelucrat în cantități mai mici decît etilena și butilena, valorificarea sa este importantă, ținînd seama de faptul că a fost utilizat drept combustibil. Se obțin, datorită acestui procedeu, compuși aromatici prețioși, ca: naftalină metilică, difenil și fenanten, precum și rășini grele.

★

La fabrica „Borsod" din Kazincbracika — R. P. Ungară urmează să intre în funcțiune, în anii 1976—1978 o mare uzină de produse chimice de sinteză organică. Utilajele acestei uzine vor fi livrate de firme americane și japoneze. În noua unitate chimică ungară vor fi transformate anual 80 mii tone etilenă în 150 mii tone clorură de polivinil din care se vor obține materiale de construcții, repere pentru industria mobilei, fabricarea cablurilor precum și piele sintetică. O parte din clorura de polivinil va fi exportată.

Industria de materiale plastice a R. P. Ungare se va dezvolta și prin construirea la Leninvaros a unei fabrici de polipropilenă cu o capacitate anuală de 40 mii t care va atinge în final o producție anuală de 80 mii tone. Noua unitate va fi realizată de firma Lurgi din R.F.G., care va aplica tehnologia de fabricație a firmei americane Hercules.

R. P. Bulgaria

În Republica Populară Bulgaria a fost inventat un ulei pentru păstrarea produselor metalice, cu aplicare în construcția de aparate și alte ramuri ale industriei metalurgice. Uleiul, pus la punct de către prof. Dimitrie Sopov de la Institutul de chimie organică de pe lîngă Academia Bulgară de Științe și Inav Hristov de la Întreprinderile Reunite „VI—IZ" crează la temperatura obișnuită un strat subțire de protecție care protejează de coroziune într-un mediu umed și agresiv metalele feroase și neferoase.

R. P. Polonă

Industria chimică din R. P. Polonă pune la dispoziția industriei miniere o serie de produse chimice deosebit de utile. Printre acestea, amintim în primul rînd uleiurile emulsionate neinflamabile, concentrate, utilizate în echipamentele hidraulice miniere. Minele poloneze consumă anual circa 10 000 tone de astfel de uleiuri a căror fabricație este îmbunătățită permanent de către cercetătorii Institutului de sinteză organică grea de la Blachownia Slaska. Același institut a elaborat formula și procedeul de preparare a unor coagulanți de etanșeitate, precum și a unor produse antigel, care facilitează transportul și descărcarea cărbunilor în timpul iernii. Mai pot fi citate produsele chimice pentru epurarea apelor cu conținut ridicat de praf. Cercetătorii polonezi de la Institutul menționat lucrează în prezent la eliminarea tuturor produselor inflamabile care mai sînt folosite încă în mine.

★

Întreprinderea de reactivi chimici „Poch" de la Gliwice, R. P. Polonă, produce o calitate specială de fosfat de calciu care îmbunătățește funcționarea lămpilor cu descărcare în gaze. Biroul de studii al întreprinderii efectuează cercetări pentru realizarea de reactivi chimici speciali folosiți în electronică. De mai multă vreme „Poch" furnizează silice luminiscentă și alte produse chimice utilizate în fabricarea tuburilor cu ecran luminiscent. Una din cele mai recente realizări ale specialiștilor de la „Poch" este un nou procedeu de obținere a sulfurii de zinc foarte pure.

★

La Institutul industriei cauciucului Stomil din Varșovia a fost elaborată formula unui nou amestec elastomer colorat cu o elasticitate perfectă în intervalul de temperatură cuprins între —30°C și +130°C.
Noul produs, pe bază de cauciuc sintetic butadienmetilacrilic, prezintă proprietăți mecanice bune, rezistență absolută la agenții atmosferici și la acțiunea uleiurilor și solvenților. În afară de constituenții convenționali amestecul cuprinde la 100 părți cauciuc, între 50 și 100 părți silice hidratată și alb de zinc, esteri plastifianți și substanțe care încetinesc îmbătrînirea.

★

R. S. F. Iugoslavia

În apropiere de Bosiljgrad — R. S. F. Iugoslavia s-au descoperit circa 80 pînă la 100 milioane tone fosfați. Planul de dezvoltare 1976—1980 prevede punerea în exploatare a unei mine de fosfat la Lisina, cu o capacitate de 3,6 milioane tone pe an minereu, care va fi transformat în 900 de mii tone de concentrate. Ca urmare, consumul local de îngrășăminte fosfatice va crește din an în an, prevăzîndu-se ca în 1980 să se producă în jur de 3 mil. t. îngrășăminte pe bază de fosfați.

★

Firma iugoslavă Industrijanafte și firma americană Dow Chemical urmează să construiască în comun un complex petrochimic în valoare de 750 milioane dolari S.U.A. Noul complex ce se va construi în insula Krc, de lîngă Rijeva va include instalații avînd următoarele capacități: 150 mii t/an dicloretilenă, 200 mii t/an clorură de vinil monomer, 500 mii t/an polietilenă de înaltă densitate, 700 mii t/an polietilenă de joasă densitate, 200 mii t/an, stiren, 400 mii t/an etilenă, 180 mii t/an propilenă, 120 mii t/an, fracțiuni C_4, 180 t/an benzen și 240 mii t/an etilbenzen. Instalațiile vor intra în funcțiune eșalonat între anii 1979 și 1982.

R. S. Cehoslovacă

Unul dintre obiectivele principale ale economiei cehoslovace în ultimele două decenii a fost chimizarea țării. În cincinalul 1971—1975, industria chimică cehoslovacă s-a dezvoltat cu peste 55%, față de anul 1971.
În ceea ce privește resursele de materii prime necesare industriei petrochimice, Cehoslovacia deține zăcăminte mici de țiței în regiunea Hodonin, din care se extrag anual aproximativ 200 000 t/an. În privința zăcămintele de gaze naturale, acestea sînt de asemenea reduse și se găsesc în apropiere de frontiera cu Austria, precum și în regiunea Ostrava. Extracția de gaze naturale este de ordinul a 1,5 miliarde m³/an.
Pentru dezvoltarea industriei petrochimice Cehoslovacia a recurs și va recurge în continuare la importul de țiței, principalul furnizor fiind Uniunea Sovietică. Volumul importului de țiței la nivelul anului 1976 a fost de 16 mil. t, în actualul cincinal, prevăzut a se importa din Uniunea Sovietică o cantitate ce va atinge 88 mil. t. Pînă în prezent, din importul total de țiței, aproximativ 90% reprezintă importul din Uniunea Sovietică. Mici cantități de țiței s-au mai importat din Iran, Irak și Egipt.

Cu Iranul, în anul 1968 s-a încheiat o convenție prin care Cehoslovacia urma să importe, în perioada 1970—1980, țiței în valoare de 200 mil. dolari, ce urmau să fie plătite prin construirea în Iran a unei uzine pentru fabricarea de turbine și generatoare, precum și prin furnizarea unor utilaje tehnologice.

Începînd din anul 1967, R. S. Cehoslovacia primește prin conductă gaze naturale din Uniunea Sovietică. Volumul de gaze naturale importat a crescut de la 2,4 miliarde m³ în 1973 la 3,2 miliarde m³ în 1974.

În Cehoslovacia există mai multe rafinării mici, din care unele au o vechime de 50 de ani. Ele sînt amplasate la Pardubice, Kollin, Moravska Privoz și au o capacitate de prelucrare anuală de circa 2 mil. t țiței. Prima rafinărie modernă integrată într-un complex petrochimic s-a construit la Bratislava; capacitatea ei de prelucrare a crescut de la 4,3 mil. t. în anul 1967 la 8,5 mil. t în 1975, urmînd ca în cursul acestui cincinal să atingă 10 mil. t.

Prima instalație de piroliză de pe platforma de la Bratislava a fost construită cu concursul firmei britanice Humphreys-Glasgow, la o capacitate de producție de 60 000 t/an etilenă și 35 000 t/an propilenă. Firma Snam Progetti a construit o instalație de 25 000 t/an etilenoxid și una de 20 000 t/an etilenglicol. De asemenea, pe platformă s-a mai construit și o instalație de fenolacetonă.

În perioada 1971—1975 s-au construit noi capacități de producție, printre care: o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 200 000 t/an etilenă și 95 000—10 0000 t/an propilenă, cu concursul firmelor Toyo-Engineering și Mitsui Co, și al firmei vest-germane Lummus, o instalație de polipropilenă cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, construită tot cu concursul unor firme japoneze, precum și o instalație de polietilenă de înaltă presiune cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, construită pe procedeul I.C.I., cu concursul firmei engleze Simon Carves. În anul 1978 se pune în funcțiune o instalație pentru obținerea polietilenei cu o capacitate de producție de 80 000 t/an pe baza tehnologiei achiziționate de la firma franceză Ethyléne-Plastique. În nordul Boemiei, la Zaluzi, există o veche platformă industrială, pe care în anul 1945 se producea benzină prin hidrogenarea cărbunilor bruni. La sfîrșitul deceniului al șaselea s-a construit cea mai mare uzină de amoniac din Cehoslovacia, și ulterior instalații de metanol, fenol, crezol, toluen, xilen, propan și butan.

La mijlocul deceniului al șaptelea a început la Zaluzi fabricarea de etanol sintetic și, ulterior, de etilbenzen necesar unei uzine de cauciuc sintetic, care s-a construit la Kralupy. La începutul celui de-al optulea deceniu întreaga platformă industrială de la Kralupy a fost trecută de pe cărbune brun pe țiței. Prima rafinărie a avut o capacitate de prelucrare de 4 mil. t/an, care se extinde în prezent la 5 mil. t. În anul 1972 cu concursul firmei britanice John Brown s-a construit o instalație de polietilenă de medie presiune, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, prin procedeul Union Carbide. În prezent, platforma industrială de la Zaluzi a devenit cea mai mare producătoare de etilenă, polietilenă și propilenă din Cehoslovacia.

În anul 1971 s-a încheiat o convenție între Combinatul petrochimic de la Zaluzi și cel de la Böhlen, (R. D. Germană), în urma căruia Combinatul de la Böhlen livrează pe conducte la Zaluzi 300 000 t/an etilenă și propilenă și primește în compensație polietilenă de medie presiune și polipropilenă. În perspectivă se prevede construirea în comun la Zaluzi a unei noi instalații de piroliză, cu o capacitate de producție de 450000 t/an etilenă care va fi prelucrată la Böhlen. Construirea acesteia a fost contractată în luna octombrie 1975 cu firma austriacă Voest, procedeul folosit fiind oferit de firma Lummus. Instalația trebuie să intre în funcțiune în anul 1979.

Paralel se construiește o instalație de hidrogenare a benzinei de piroliză și o instalație pirotol, prin procedeul Houdry. Ca urmare a creșterii capacităților de prelucrare a rafinăriilor de la Bratislava, la 10 mil. t/an, și de la Zaluzi, la 5 mil. t/an, în anul 1975 s-a construit la Kralupi cea de-a treia uzină de cauciuc sintetic, unde se produc în paralel butadienă, stiren, polistiren și polimeri ABS.

La Ostrova, în actualul plan cincinal se construiește o nouă rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 3 mil. t., care va fi pusă în funcțiune în anul 1978 și care va produce 90 000 t/an propan-butan, 410 000 t/an benzină auto, 340 000 t/an benzină ușoară, 1,5 mil. t/an combustibil greu și 7 000 t/an sulf. În perioada 1978—1984, se prevede construirea unei termocentrale de o putere instalată de 500 MW, care va folosi drept combustibil fracțiunile, grele, și gazele reziduale de rafinărie.

Odată cu dezvoltarea capacităților de prelucrare a țițeiului s-au dezvoltat și instalațiile pentru fabricarea materialelor plastice, atît la Bratislava, cît și la Zaluzi. Policlorura de vinil se realizează în două mari uzine, la Novaky — în Slovacia și la Neratovice. Prima dispune de o instalație de acetilenă de 25 000 t/an și de etilenă, prin procedeul de piroliză la temperatură înaltă Hoechst, de două instalații de clorură de vinil de cîte 50 000 t/an, din care una prin procedeul Hoechst Goodrich, și de o instalație de clorură de polivinil de 100 000 t/an.

Uzina Spolana de la Neratovice dispune, de asemenea, de o instalație de policlorură de vinil de 100 000 t/an, care a fost construită de firma KHD. Această instalație a fost pusă în funcțiune în anul 1975.

Producția de materiale plastice a Cehoslovaciei va spori în cursul acestui cincinal după cum urmează:

— producția de policlorură de vinil și copolimeri, de la 138 000 t/an în 1975 la 190 000 t/an în 1980;

— producția de polietilenă de înaltă presiune de la 52 000 t/an în 1975 la 150 000 t/an în 1980, iar cea de polietilenă de medie presiune de la 60 000 t/an la 100 000 t/an, în aceeași perioadă;

— producția de polipropilenă de la 78 000 t/an în 1975 la 110 000 t/an în 1980, iar cea de polistiren și copolimeri stirenici de la 51 000 t/an la 80 000 t/an, în aceeași perioadă;

— producția de rășini alchilice, poliesteri și epoxidice de la 71 000 t/an în 1975 la 95 000 t/an în 1980, iar cea de amino- și fenoplaste de la 113 000 t/an la 165 000 t/an, în aceeași perioadă.

În anul 1976, la o creștere prevăzută pentru întreaga producție a industriei chimice de 9,1%, producția de materiale plastice va spori cu 42%, din care cea de polietilenă de medie presiune cu 300%, cea de polietilenă de înaltă presiune cu 81% și cea de polipropilenă cu 57%.

Producția de fibre sintetice și artificiale a atins în anul 1975 140 000 t, din care fibrele sintetice reprezintă sub 50%. La nivelul anului 1980 se prevede ca producția totală de fibre sintetice să atingă 110 000 t/an, din care 45 000 t/an fibre poliesterice, 40 000 t/an fibre poliamidice și 25 000 t/an fibre polipropilenice.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte fosfatice, aceasta a atins în anul 1975 425 000 t/an P_2O_5, foarte apropiată de necesarul estimat la 427 mii t/an P_2O_5. Producția de îngrășăminte cu azot a atins în anul 1975 446 000 t/an N, față de un necesar estimat la 522 000 t/an. Ea se realizează în principal la Salo, iar cea de îngrășăminte fosfatice la Bratislava, unde anul trecut s-a pus în funcțiune o instalație de îngrășăminte complexe, cu o capacitate de producție de 300 000 t/an.

* * *

RECENZIE: Continuare din pagina 807.

și a polifosfatului de amoniu și din industria textilă;
— Proces de recuperare a amoniacului din deșeurile lichide rezultate în instalațiile de fabricare a ureei;
— Proces de recuperare a unor săruri de amoniu (fosfat de amoniu) din deșeurile apoase rezultate în industria de acrilonitril;
— Proces de recuperare a acidului clorhidric prin incinerarea clorurilor organice;
— Recuperarea de monoxid de carbon prin absorbție în soluții de clorură cuproasă;
— Recuperarea etilengliconului din deșeurile rezultate din instalațiile de poliester;
— Recuperarea formaldehidei din soluțiile apoase reziduale de fenol — formaldehidă, prin adiționarea de amoniac la soluția de formaldehidă cu formarea de hexametilen tetramină;
— Recuperarea furfurolului din unele deșeuri lichide ce conțin și alte substanțe organice;
— Recuperarea de hidrocarburi inferioare din deșeuri gazoase;
— Recuperarea uleiurilor uzate de motor etc.

Bogăția și diversitatea proceselor tehnologice prezentate în această lucrare împreună cu datele, parametrii tehnologici și considerentele economice, constituie un ajutor deosebit de prețios pentru cercetătorii și proiectanții de instalații industriale productive și de instalații de epurare a apelor și a gazelor reziduale rezultate din procesele de fabricație. Toate acestea conferă cărții lui Sittig o valoare deosebită.

C. STRĂTULĂ

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Spectrochimia soluțiilor. Spectrele Raman ale soluțiilor în apă și în amoniac lichid ale sărurilor metalice. În cadrul unor lucrări mai ample privind spectrochimia soluțiilor, autorii studiază spectrele Raman ale unor săruri de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Al, Ga, In, Zn, Hg, Pb și Ag în amoniac lichid și le compară cu cele obținute pentru soluțiile în apă. Din rezultatele obținute reiese că pentru cationii: Li^+Be^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, și Ag^+, numărul de coordinație este patru, pe cînd pentru cationii: M_g^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, și Pb^{2+} el este șase. Numerele de coordinație ale Zn^{2+} și Ag^+ în amoniac lichid sînt diferite de cele în apă. Se discută de asemenea pe scurt spectrul de vibrații al solventului și cel al anionilor de azotat în amoniac lichid.

Gans, P. și Gill, J. B., J. Chem. Soc., Dalton Trans, nr. 9, 1976, p. 779—786.

Teoria moleculară a adsorbției în pori. Se prezintă o analiză termodinamică a proceselor de adsorbție și umplerea prin condensare capilară a porilor iar expresiile stabilite pe baza unui model de rețea moleculară se compară cu ecuațiile Gibbs, Frenkel, Halsey, Hill. Valorile calculate se compară cu datele experimentale în cazul argonului la 80 K.

Nicholson, D., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1, 1976, p. 29.

Viscozitatea oxigenului și aerului într-un domeniu larg de temperatură. Lucrarea prezintă tehnica de măsură și rezultatele obținute în domeniul 120—1620 K; se compară cu datele din literatură.

Matthews, G., Thomas, C., Dufty, A., Smith, E., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1, 1976, p. 238.

Studiul pirolizei hidrocarburilor prin unde de șoc. Piroliza neopentanului a fost studiată într-un tub cu unde de șoc în domeniul 1030—1300 K iar rezultatele sînt interpretate prin teoria cunoscută a lui Bradley (Proc. Roy. Soc. A, 1974, 337, 199). Calculul de optimizare cu ajutorul calculatorului electronic a permis stabilirea constantelor cinetice:

neo $C_5H_{12} \rightarrow t\text{—}C_4H_9 + CH_3$

$$k_1 = 3{,}3 \cdot 10^{16} \exp \frac{-336 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \text{ s}^{-1}$$

$CH_3 + C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + C_5H_{11}$

$$k_2 = 6{,}6 \cdot 10^{11} \exp \frac{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

$H + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9$

$$k_{14} = 1{,}6 \cdot 10^{10} \exp \frac{-6{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Bradley, J., West, K., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1, 1976, p. 8.

Influența reciprocă a concentrației sărurilor componente dintr-un sistem ternar de două săruri-apă, asupra solubilității și a altor caracteristici termodinamice ale sistemului. Sistemul KNO_3—$NaNO_3$—H_2O (25°C). Se dă o metodă de calcul a solubilității sărurilor în sisteme ternare apoase, în funcție de compoziția soluției și cu condiția ca cele două săruri constituente ale sistemului să nu formeze între ele un număr considerabil de compuși chimici, cristale mixte etc. S-a stabilit că în aceste condiții solubilitatea uneia din sărurile constituente depinde de coeficientul ei de activitate și de activitatea solventului în soluție suprasaturată. În cazurile cînd sarea care cristalizează formează un mare număr de compuși de asociație, aceștia trebuie luați în considerare în calcule.

Paskalev, N. N., Him. Ind. (Sofia), 48, nr, 3, mart. 1976, p. 114—116.

Contribuții la stabilirea mecanismului de separare a fierului din soluții de cloruri cu tri-*n*-octilamină. În urma comparării rezultatelor bazate pe considerații stereochimice cu cele obținute pe baza analizelor chimice, a măsurătorilor crioscopice și a spectrelor în infraroșu ale fazei organice, s-a ajuns la concluzia că în cazul fierului trivalent, extras cu amine din soluții de cloruri, metalul se găsește inclus sub forma unor structuri ciclice oligomere bine definite. În acestea, apa este chimic legată, într-un raport stoichiometric, de asemenea bine definit. Rezultatele obținute trebuie să fie luate în considerare în efectuarea calculelor privind echilibrele de extracție și izotermele procesului.

Mrnka, M., Kyršová, V. și Čeleda, J., Chem. Prům., 26, nr. 4, apr. 1976, p. 169—175.

Cinetica reacției între bioxid de sulf, oxigen și oxid cupric într-un reactor tubular cu umplutură. Oxidul cupric a fost depus pe granule de alumină. Se consideră că adsorbția bioxidului de sulf, în prezență de oxigen, la 350—450°C, se desfășoară după un mecanism în două etape consecutive, în prima formîndu-se oxisulfat cupric ($CuO \cdot CuSO_4$), iar în a doua rezultînd sulfat cupric ($CuSO_4$). Rezultatele sînt în concordanță cu un model de dispersie omogenă descris în literatură pentru desalinarea particulelor de catalizator.

Se dau parametrii ecuației Arrhenius.

Yates, J. G. și Best, R. J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev, 15, nr. 2, apr. 1976, p. 239—243.

Cercetare cu privire la cinetica reacției între acidul ciclohexancarboxilic și oleum. Faza de preamestecare la procesul SNIA—Viscosa pentru obținerea ε-caprolactamei necesită stabilirea unor echilibre relativ rapide între speciile reactante.

Pentru obținerea de date experimentale a fost studiată cinetica reacției dintre acidul hexandicarboxilic și oleum în sistem static omogen în fază lichidă. S-a lucrat la diferite raporturi acid/oleum, la 60, 70 și 80°C și cu cîte două concentrații de oleum. Produsul principal de reacție este acidul α-sulfociclohexancarboxilic.

Sînt discutate două modele de reacție.

Tempesti, E., Giuffre, L., Buzzi Ferraris, G., Sioli, G. Serena, F. și Montoneri, E., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 4, apr., 1975, p. 247—251.

Cinetica și mecanismul oxidării în faza de vapori a furfurolului peste catalizator de vanadat de staniu. Vanadatul de staniu s-a dovedit a fi mai activ și selectiv pentru reacțiile de obținere a anhidridelor prin oxidare decît pentoxidele de vanadiu. Cu acest catalizator autorii au studiat cinetica și mecanismul oxidării în fază de vapori a furfurolului între 230—290°C. Produsele de oxidare par să fie anhidrida maleică, bioxidul de carbon și apa. Dintre mecanismele de reacții discutate cel mai potrivit este mecanismul redox cu o expresie de viteză de ordinul unu în furfurol.

Rajamani, K., Subramanian, P. și Murthy, M. G. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, nr. 2, apr. 1976, p. 232—234.

Studiul catalizei treeînd prin desorbția cu temperatură programată. În vederea studierii adsorbției moleculelor pe diferite suprafețe și a proceselor de adsorbție-desorbție, autorul a pus la punct o metodă bazată pe desorbția moleculelor adsorbite pe o anumită suprafață, prin încălzirea acesteia la o temperatură determinată, pe o perioadă foarte scurtă de timp. Faza gazoasă este prinsă într-un recipient cu vid înaintat, împiedicînd astfel readsorbția. În acest mod se obțin condiții ideale pentru aplicarea unei formule matematice cu ajutorul căreia se pot studia mai în amănunt procesele de cataliză. Se obțin informații asupra substanțelor adsorbite, natura lor, forța de reținere, răspîndirea. Se poate determina natura combinațiilor cu activitate pentru o anumită reacție și se poate măsura cinetica acestor reacții.

Amenomiya, Y., Chemtech, 6, nr. 2, febr., 1976, p. 128—131.

Disproporționarea propenei pe oxid de molibden pe suporți de alumină activată. Influența oxigenului asupra activității catalizatorului. Catalizatorul de oxid de molibden pe suport de alumină folosit la disproporționarea olefinelor este foarte sensibil la acțiunea oxigenului. Studiat efectuat în cazul propenei a arătat că viteza de dezactivare este proporțională cu $(pO_2)^{-1/4}$. Se discută mecanismul adsorbției oxigenului și dezactivarea catalizatorului.

Maggiore, R., Fortina, L., Toscano, G., Schembari, G. și Solarino, L., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 4, apr. 1976, p. 252—254.

INGINERIE CHIMICĂ

Mașini-robot pentru industria chimică. Se prezintă principiile generale de construcție ale mașinilor pentru manipularea automată (așa-zisele „mașini-robot"), folosite din ce în ce mai frecvent în industria chimică. Se dau schemele cinematice ale manipulatoarelor automate de tip „Versatran" și „Unimate" și schema bloc a tabloului de comandă a unui manipulator cu memorie electromecanică. În prezent, utilizarea manipulatoarelor automate se extinde rapid în industria chimică (ritmul anual de creștere al utilizării acestora este de 30% în S.U.A. și Japonia), ele fiind folosite în special în condiții de muncă nocive și periculoase, precum și în locurile de muncă monotone și obositoare. Se prezintă principalele domenii de utilizare ale mașinilor-robot în industria chimică.

Barczyk, J, Przem Chem., 55, nr. 5, mai 1976, p. 243—246.

Distribuția lichidului în coloanele cu umplutură. Coloanele cu umplutură au un rol foarte important în industria chimică prin realizarea intensivă a proceselor de transport dintre faza gazoasă și cea lichidă. Eficacitatea coloanelor depinde de condițiile de curgere, iar distribuția lichidului din coloană este o problemă extrem de complexă, ceea ce explică de ce, pînă în prezent, nu s-a reușit să se deducă concluzii de o valabilitate generală din măsurătorile experimentale. Metodele folosite în trecut pentru analiza matematică a distribuției de lichid erau cea a calculului de probabilitate, care nu ia în considerare curgerea pe pereți, și metoda de difuziune, care reclamă calcule extrem de laborioase. Ambele metode indică pentru o înălțime infinită a umpluturii, o distribuție de lichid uniformă, contrară experienței. Autorul descrie aparatul și metoda experimentală. Prin combinarea metodelor de difuziune și de probabilitate, se deduce metoda denumită numerică, care oferă o relație pentru coeficientul de difuziune a lichidului și pentru curgerea pe pereți, la echilibru. Distribuția lichidului se poate calcula din două constante determinate experimental. Rezultatele obținute concordă cu cele ale altor autori.

Parti, M., Mag. Kém. Lapja, 31, nr. 2, febr. 1976, p. 79—86.

Noi tendințe de dezvoltare în domeniul utilizării aparatelor cu peliculă. I. Uscarea. Manipularea soluțiilor cu viscozitatea mare. Direcțiile de dezvoltare a aparatelor cu peliculă sînt determinate pe de o parte de exigențele calitative impuse diferitelor produse, iar pe de altă parte, de posibilitatea intensificării operațiilor prin procedeul cu peliculă. Ambele considerente au necesitat perfecționarea constructivă a acestor tipuri de aparate. Ele servesc în primul rînd operațiilor de distilare și evaporare, dar în timp ce în trecut erau utilizate mai mult în industria alimentară, pentru materiale extrem de termosensibile, azi se folosesc în deosebi în industria chimică și farmaceutică, chiar pentru materialele de o sensibilitate termică mediocră, date fiind productivitatea lor mare și funcționarea continuă. În același timp se constată utilizarea lor crescîndă ca reactoare și în domeniul protecției mediului înconjurător. Față de uscătoarele verticale cu peliculă, tradiționale, modificarea constructivă cea mai importantă o constituie paletele montate pe ax, menite să împiedice formarea cojilor. Modalitățile constructive și parametrii de funcționare se adaptează cerințelor speciale. În cazul prelucrării amestecurilor cu vîscozitatea ridicată, este necesară utilizarea, drept palete, a unor elemente de transport, care să accelereze deplasarea axială a peliculei de lichid.

Ujhidy, A. și Berkes, R., Mag. Kém. Lapja, 31, nr. 2, febr. 1976, p. 70—74.

Definirea variabilelor de extracție lichid-lichid. Sînt prezentate caracteristicile proceselor și operațiilor de extracție, diagrama de echilibru, instalația și se indică instalațiile cele mai potrivite pentru extracțiile cu sisteme cu coeficienți de distribuție mici și mari.

Eckert, J., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 117.

Controlul temperaturii coloanelor de distilare. Lucrarea prezintă studiul asupra coloanei de debutanizare controlată optim prin măsurători multiple de temperaturi.

Joseph, B., Brosilow, C., Howell, J., Kerr, W., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 127.

Nomogramă pentru stabilirea încărcării electrostatice la curgerea fluidelor. Încărcarea electrostatică la curgerea hidrocarburilor poate provoca scîntei și explozii. Diferențele de potențial necesare scînteii se pot aprecia la 18000—30000 V cm^{-1}. Autorul stabilește o formulă semiempirică pentru calculul curentului electric aparent la pomparea unei hidrocarburi printr-o conductă de diferite materiale.

Zanker, A., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 183.

Aplicații industriale ale proceselor de membrană. Se prezintă succint procesele de membrană și numeroase posibilități de separare moleculară la scară industrială, și se subliniază avantajele și dezavantajele acestor tehnologii.

Walch, A, Chem. Ind. Tech. 48, 1976, p. 307.

Diagramele de entalpie ale fracțiunilor de petrol. Sînt prezentate diagramele de entalpie — temperatură stabilite pe baza metodei Johnson-Grayson și pentru diferiți factori de caracterizare Watson (K).

Kesler, H., Lee, B., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 153.

Accidente la inversarea sensului de curgere în instalație. Se discută posibilitățile de accidente provenite dintr-o inversare a sensului de curgere printr-o manipulare greșită.

Kletz, T., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 187.

Calculul suporților pentru coloane și recipienți de presiune. Se prezintă ecuațiile și programul de calcul pentru o proiectare completă a suporților de coloană și de schimbători de căldură.

Singh, K., Hydr. Proc., 55, apr., 1976, p. 199.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Utilizarea ultrasunetelor pentru mărirea purității cuprului catodic. S-a pus la punct și s-a verificat în condiții semiindustriale un nou procedeu pentru mărirea purității cuprului catodic, prin introducerea în baia de spălare a plăcilor de cupru a unei surse de ultrasunete, cu o frecvență de 18—22 kHz și o intensitate de 2—4W/cm^2. Conținutul impurităților de sulf și nichel din cupru, după o tratare cu ultrasunete timp de 30 secunde, se reduce de 6—8 ori. Se elimină necesitatea acidulării apei de spălare și de utilizare a aburului. Se recomandă aplicarea procedeului în uzinele de cupru electrolitic.

Havski, N. N., Smirnov, I. R. și Zainutdinov, F. M, Him. Ind. (Sofia), 48, nr. 3, mart. 1976, p. 102—105.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Viteza de formare a incrustațiilor de azotat de uree. În tehnologia de fabricare a azotatului de uree se ivesc frecvente dificultăți legate de formarea unor depuneri cristaline compacte de azotat de uree în conductele cu soluții concentrate, din apropierea instalației de cristalizare. În vederea remedierii acestei deficiențe, s-a cercetat la scară de laborator și de pilot viteza de formare a cristalelor. Folosind țevi de oțel de diferite diametre, răcite din exterior, s-a dedus o formulă matematică, care exprimă relația dintre suprasaturarea soluției răcite în zona de formare a incrustațiilor și viteza de creștere a depunerii cristaline.

Novotny, P. și Burian, Z., Chem. Prům., 26, nr. 5, mai 1976, p. 235—237.

CHIMIE ORGANICĂ

Derivații 6-oxiindolului obținuți din benzochinonimine. Folosind reacția dintre chinone și esterii aminocrotonici după metoda Nenițescu, prin care se obțin de obicei 5-oxiindolii, se pot obține și 6-oxiizomerii, dacă se înlocuiește un atom de hidrogen printr-o grupare arilică. Pornind de la cele de mai sus, autorii au stabilit că reacția dintre N-arensulfonil-2,6-diclor-1,4-benzochinonimine și 3-alchilaminocrotone are loc cu scindarea unei grupe arensulfonice și cu formare de 6-oxiindoli substituiți. Se dau metodele de lucru pentru obținerea unor 6-oxiindoli substituiți și caracteristicile produselor sintetizate.

Grișcenko, A. S. și Kost, A. N., Him. heterocicl. Soed., nr. 4, apr. 1976, p. 490—492.

Amonoliza oxidativă a *o*-, *m*- și *p*-xilenilor. Oxizii de argint, vanadiu, mangan, fier, crom depuși pe diverși suporți constituie catalizatori activi la amonoliza oxidativă a hidrocarburilor aromatice alchilate. În acest context este descrisă obținerea cu 50—55% randament a ftalonitrililor prin reacția xilenilor corespunzători la 380—400°C, la 0,10 ore^{-1} viteză volumară, la raport molar hidrocarburi : amoniac : oxigen : apă de circa 1:8:10:2.

Areșidze, H. I., Civadze, G. O., și Naskidașvili, T. I., Neftehimia 16, nr. 2, mart.-april, 1976, p. 269—274.

Reacțiile compușilor organo-metalici cu halogenuri organice. Se descriu progresele recente privind studiul (mecanisme, posibilități de sinteză) reacțiilor compușilor organo-metalici cu halogenuri organice de tipul reacțiilor de schimb metal-halogen ca și al reacțiilor de recombinare (Würtz). Sînt tratate succesiv reacțiile, mecanismul, stereochimia și posibilitățile preparative ale reacțiilor compușilor organo-magnezieni, organosodici și organolitici, ca și ale compușilor organici ai unor alte metale (Pt, Au, Fe, Co). Se discută pe scurt stereochimia reacțiilor compușilor bimetalorganici (de ex. Et_3GeLi, $(Et_3Ge)_2Cd$, $(Et_3Ge)_2Hg$ etc.) cu halogenuri de alchil.

Lucrarea are 156 de referințe bibliografice.

Belețkaia, I. P., de Artamkina, G. A. și Rentov, O. A. Usp. Him. 45, nr. 4, april. 1976, p. 661—694.

Prepararea și reacțiile piridin-tetrazol-5-ilmetilidelor. Piridin-ilidele, înrudite cu piridin-N-oxizii și piridin-N-imidele, au fost mai puțin studiate. Articolul cuprinde o descriere a modului de preparare a piridin-1- și 2-feniltetrazol-5-ilmetilidelor. Combinațiile obținute au fost supuse, cu succes, unor reacții, ca: alchilare, acilare, tratare cu fenilizocianat și fenilizotiocianat.

Katritzky, A. R. și Moderhack, D., J. Chem. Soc.. Perkin Trans., nr. 8, 1976, p. 909—912.

Transformările 4-vinil — 1,3-dioxanului în condițiile cracării termocatalitice. Prin condensarea Prins a butadienei cu formaldehidă se obține 4-vinildioxan. Trecerea la 300—400°C peste fosfat de calciu (în condiții asemănătoare sintezei izoprenului) duce la un amestec de substanțe, printre care cele mai importante sînt ciclopentadiena (prin ciclizarea 4-pentan — 1,3-diolului), și diciclopentadiena, ciclopentena, piperilenele și — în mică cantitate — 5,6-dihidro(2 H) piranul.

Se discută cinetica și mecanismele de formare.

Savarov, M. G., Imașev, C. B., Rutman, G. I. și Liakumovici, A. G. Him. i. Him. Tehn. 19, nr. 4, apr. 1976, p. 566—569.

Combinații organo-metalice în sinteze: alchilarea complecșilor cationici de tricarbonildienilfier cu reactivi organo-cadmici. În continuarea lucrărilor privind acțiunea unor compuși organo-metalici asupra cationilor complecși, articolul cuprinde studiul reacțiilor unei serii de reactivi organo-cadmici asupra unor săruri ale tricarbonilciclohexadienilfierului și a unor sisteme aciclice ale tricarbonilpentadienilfierului. În alchilarea acestor săruri cu reactivii menționați s-au obținut randamente ridicate. Articolul cuprinde discuții asupra reacțiilor care au loc și asupra combinațiunilor obținute.

Birch, A. J. și Pearson, A. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 9, 1976, p. 954—957.

COROZIUNE

Posibilități de determinare a umezirii suprafețelor. Un dispozitiv de măsurare a umezirii permite determirarea directă a duratei și frecvenței formării de electroliți pe suprafețe. Metodele indirecte (de exemplu cele higrografice, determinarea punctului de rouă) dau o imagine incompletă a duratei de umezire, deoarece sesizează condiții necesare, dar insuficiente. Prin metoda directă propusă, bazată pe o celulă electrolitică, se poate determina durata absolută și deci și cea relativă de umezire. Aceste indicații prezintă mare interes practic. S-au confecționat traductori flexibili, care pot fi lipiți pe produsul respectiv. Electrozii constituie benzi conductoare, ce se întrepătrund ca dinții unui pieptene. Pentru diverse scopuri se utilizează exploratori adecvați. Semnalul indicator al prezenței umidității poate fi pus în evidență sau înregistrat analogic sau digital.

Jirowsky, I., Kokoska, I., Prusek, J. și Voigt, C., Korrosion, 7, nr. 1, ian. 1976, p. 11—20.

MEDICAMENTE

Sinteza analogilor oxazolidinici ai biotinei și epibiotinei. În vederea studierii efectului modificărilor asupra activității biologice a moleculei de biotină-2-(4-carboxibutil)-4-oxo-*cis*-hexahidroimidazo-[3,4-*d*]-tiofenului — au fost sintetizați analogii oxazolidinici ai biotinei și epibiotinei. Sinteza s-a realizat prin acțiunea fosgenului asupra hidrohalogenurilor 2-4-amino-*c*-3-oxi (sau, corespunzător, *t*)-2-(4-carboxibutil) tiofanului, obținîndu-se *dl-cis* — și *dl-trans* -6-(4-carboxibutil)-2-oxo-*cis*-hexahidrotiena [3,4-*d*] oxazolii. S-a stabilit că hidroliza acidă a *r*-4-benzoilamino-*t*-3-oxi-*c*-(sau *t*)-2-(4-metoxicarbonilbutil)tiofanilor este însoțită de o inversie, cu formare de 2-4-amino-*c*-3-oxi-*c*- (sau *t*)-2-(4-alcoxicarbonil-butil)tiofanilor.

Mihno, S. D., Filippova, T. M., Kulacikina, N. S., Sucikova, I. G. și Berezovski, V. M., Him. heterocicl. Soed., nr. 4, 1976, p. 459—465.

ANTIDĂUNĂTORI

Sinteza și structura esterilor acidului tetrahidro-1,2-oxazin-N-ditiocarbamic. Este cunoscută activitatea biologică a compușilor care conțin în structura lor un ciclu 1,2-oxazinic. În vederea obținerii unor noi pesticide, s-au sintetizat o serie de preparate care conțin, în afară de ciclul 1,2-oxazinic, și o grupare ditiocarbaminică, care

conferă noilor compuşi o activitate biologică fungicidă, acaricidă şi erbicidă. Noii esteri ai acidului tetrahidro-1,2-oxazin-N-ditiocarbaminic s-au obţinut, în prima etapă, prin condensarea tetrahidro-1,2-oxazinei cu CS_2 şi KOH. Apoi sarea de potasiu rezultată, prin reacţie cu halogenuri alcaline formează cu uşurinţă esterii corespunzători. Preparatele obţinute se caracterizează printr-o activitate biologică remarcabilă. Se dau reţetele de lucru şi caracteristicile fizico-chimice ale substanţelor sintetizate.

Bogomolova, L. M., Peatnova, I. B., Savina, A. A., Smoliakov, V. S. şi Zvolinski, V. P, Him heterocicl. Soed., nr. 4, apr. 1976, p. 454—458.

Sinteza N-tetraalchilamidofosfinil (şi tiofosfinil) imidofosfaţilor — substanţe cu activitate potenţială erbicidă şi defoliantă. Prin reacţia fosfiţilor cu tetraalchilamidofosfaţi (şi tiofosfaţi) s-au obţinut 17 noi compuşi din seria imidofosfaţilor şi tiofosfinil imidofosfaţilor. Randamentele sînt de circa 90—95%; se dau caracteristicile fizice ale substanţelor, inclusiv benzile caracteristice în IR şi RMN. Substanţele prezintă activitate potenţială erbicidă şi defoliantă.

Zoslavskaia, N. N., Gliarov, V. A., Kabacinik, M. I. Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. him., nr. 4, apr. 1976, p. 931—934.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Gazolină din metanol. În cadrul problemei găsirii de noi surse de combustibili, autorii au pus la punct tehnologia transformării metanolului în gazolină printr-un procedeu simplu, catalitic. Ca materie primă pentru obţinerea metanolului se utilizează cărbunele, tehnologia de obţinere fiind cea cunoscută. Pentru transformarea metanolului în gazolină, autorii utilizează drept catalizator o formă specială, selectivă, de zeolit. Produsul obţinut după noul procedeu este un amestec de hidrocarburi, cu compoziţia, cifra octanică, punctul de fierbere şi alte proprietăţi apropiate de cele ale unei gazoline de înaltă calitate. Procedeul este în curs de experimentare în instalaţie pilot.

Meisel, S. L., Mc Cullough, J. P., Lechthaler, C. H. şi Weiz, P. B., Chemtech. nr. 6, nr. 2 febr. 1976, p. 86—89.

Separarea izochinolinei de bazele chinolinice din smoală de cărbune cu ajutorul clorurii cuprice. S-a elaborat un nou procedeu de separare a izochinolinei din amestecul de baze chinolinice conţinute în smoala de cărbune. Procedeul se bazează pe reacţia chinolinei şi a 2-metilchinolinei cu acid clorhidric, urmată de reacţia de complexare a izochinolinei cu clorură cuprică. Prin tratarea fracţiei chinolinice sau izochinolinice cu o cantitate de 100—115% $CuCl_2$ în mediu de metanol, se realizează o extracţie de circa 90% a chinolinei, produsul avînd o puritate de miniumm 95%, deci mai ridicată decît în cazul izochinolinei obţinute prin procedeul bazat pe rectificare. Un neajuns al procedeului îl constituie necesitatea utilizării unor materiale de construcţie speciale.

Vymetal, J. şi Kulhánková, A., Chem. Prům., 26, nr. 4, apr. 1976, p. 193—194.

Formarea acidului clorhidric uscat cu ajutorul pirolizei produsului secundar la fabricarea monomerului clorură de vinil. La fabricarea clorurii de vinil rezultă circa 2% gr. produse secundare alcătuite din circa 70% Cl, compuşii C_2 şi C_4 cloruraţi, polimeri şi gudroane. În articol se descrie un proces combinat de piroliză în fază lichidă şi în fază de vapori, a produsului secundar.
Din clorul existent, 54% este recuperat sub formă de HCl gazos, 18% ca clorură de vinil, 27% ca hidrocarburi C_2 clorurate numai 1% rămîne în reziduul de piroliză.

Venhuizen, P. R. R., Bosch, K. şi Mars, P. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, nr. 2, apr. 1976, p. 307—312.

Utilizarea oxigenului la obţinerea clorurii de vinil. Se analizează comparativ utilizarea aerului sau a oxigenului la obţinerea clorurii de vinil prin oxiclorurare. Utilizarea oxigenului reduce purja (de circa 100 ori) cu reducerea corespunzătoare a problemelor de protecţie a mediului, micşorează preţurile de incinerare a reziduurilor şi — în economie generală a procedeului — reprezintă o soluţie mai economică de cît folosirea aerului. Acesta din urmă este interesant din punct de vedere economic doar pentru unităţi mici, izolate, nedispunînd de surse de oxigen.

Wimer, W. E. şi Feathers, R. E., Hydr. Proc. 55, nr. 3, martie 1976, p. 81—84.

Hidroformilarea alchinelor şi alenelor. Sînt discutate diferitele greutăţi întîmpinate în cursul anilor la hidroformilarea alchinelor. Despre hidroformilarea alenelor nu se găsesc indicaţii în literatură.
Folosind sisteme de catalizatori complecşi carbonil de rodiu/terţiar fosfină, autorii au realizat hidroformilarea alchinelor cu bune randamente. Sînt descrise hidroformilările 1- şi 2-butinei, acetilenei, 2,4-hexadienei şi 1,2-butadienei. La acetilenă şi alchinele care au tripla legătură într-o poziţie finală, hidroformilarea se produce prin intermediul alchenei; la alchinele cu triplă legătură în altă poziţie se formează intermediar o aldehidă α, ß-nesaturată. Dialchine cu triplele legături în poziţiile 1,3 trec într-un amestec de dialdehide, iar dienele cu duble legături cumulate trec într-un amestec de mono- şi dialdehide.

Fell, B. şi Beutter, M., Erdöl Kohle-Erdgaz, Petrochemie, 29, nr. 4., apr. 1976, p. 149—153.

Obţinerea ftalaţilor de alil. Prin reacţia clorurilor acide ale acizilor ftalici (*o*-ftalic, izoftalic) cu alcool alilic se obţin ftalaţii de alil corespunzători. Prin extracţie cu alcalii se elimină monoesterii, acidul nereacţionat, ca şi alcoolul în exces. Reacţia are loc la 75—85°C, la presiune atmosferică, cu peste 70% randament. Se prezintă schema tehnologică a unei instalaţii industriale. Produsul este comonomer pentru polimeri termo- şi hidrorezistenţi.

Uspenskaia, I. N. şi Moţarev, G. V., Him. prom., nr. 4, apr. 1976, p. 257—258.

Obţinerea fenolului cu oxidare cu aer. Sînt analizate pe larg aspectele tehnico-economice ale obţinerii cumenului (proc. UOP-Cumox), în condiţiile creşterii continue a cererii de fenol în special pentru bisfenol A (răşini epoxidice şi policarbonaţi). Faţă de celelalte procedee, calea descrisă continuă să prezinte avantaje majore din punct de vedere al costurilor de producţie, al preţului de vînzare, al materiilor prime şi al pieţii pentru acetona ca subprodus.

Pujado, P. R., Salazar, J. R. şi Berger, C. V., Hydr. Proc., 53, nr. 3, mart. 1976, p. 91—96.

Obţinerea de gaze reducătoare. Reducerea directă a minereurilor de fier se poate face cu un gaz reducător format din CO şi H_2. Acest gaz se obţine practic numai din gaze naturale prin cracare catalitică folosind CO_2 şi vapori de apă drept moderatori.
Folosirea procedeului de oxidare parţială autotermă permite lărgirea bazei de materii prime: gaze naturale, benzine, motorine, lignit şi cărbune brun.
Articolul descrie, comparativ din punct de vedere tehnico-economic, obţinerea de materii prime din gaze, motorină grea şi cărbuni.

Tippmer, K., Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochimie, 29, nr. 4, apr. 1976, p. 153—159.

Obţinerea simultană a etilenoxidului şi propenoxidului prin hidroperoxidare cu olefine epoxidate. La 110°C şi în prezenţa a 3×10^{-4} glicolat de molibden, hidroperoxizi organici (*terţ*-butil, *terţ*-amil, etilbenzen, izopropilbenzen, fenilciclohexan, tetralina) epoxidează etilena şi propena în amestec cu conversii 65—85% şi cu randamente pînă la 90% pentru etilenă şi conversii peste 90% şi randamente asemănătoare pentru propenă. Catalizatorii pot fi săruri de Ti, W, V, Me. Rezultatele optime — cu randamente aproape cantitative se obţin cu hidroperoxid de terţ-butil.

Bobîlov, B. N., Farberov, M. I., Tepeniţina, E. P., Epştein, D. I. Dermitinova, N. V., Neftehimia 16, nr. 2, martie. apr. 1976, p. 255—261.

Absorbţia dioxidului de carbon cu selexol. Selexolul este eterul dimetilic al polietilenglicolului cu bune proprietăţi de absorbant, necorosiv, netoxic, viscozitate mică, presiune de vapori mică şi entalpie de absorbţie mică. Se prezintă instalaţia Pikes Peak de absorbţie a dioxidului de carbon.

Raney D., Hydr. Proc., 55, apr. 1976, p. 73.

Gaze carburante din reziduuri organice şi din biomasă. Lucrarea prezintă procesele de obţinere a gazelor de sinteză prin piroliză, reformare cu vapori de apă, oxidare parţială, hidrogenare, fermentaţie, pornind de la reziduuri organice industriale şi menajere şi din biomasă.

Klass, D., Hydr. Proc., 55, apr. 1976, p. 76.

Dimerii propilenei. Se prezintă un studiu tehnico-economic asupra posibilităţilor de utilizare ale propilenei prin dimerizare obţinîndu-se izohexene cu cifra octanică ridicată prin procedeul Institutului francez de petrol (IFP).

Andrews J., Bonnifay P., Cha B,. Barbier J. Douillet, D., Raimbault, Hydr, Proc., 55, apr. 1976, p, 105.

Conversia chimică a cărbunilor. Importanţa cărbunilor ca materie primă pentru obţinerea de combustibili superiori este prezentată legată de cercetările din RFG pentru producerea cocsului, electricităţii, hidrocarburilor gazoase şi lichide. Se discută posibilităţile de gazeificare a cărbunilor prin utilizarea căldurii proceselor nucleare.

Peters, W , Chem. Ing. Tech. 48, 1976, p. 288.

Produşii secundari ai reacţiei de hidrodezalchilare termică a metilnaftalinelor. Studiul de laborator asupra reacţiei de hidrodezalchilare termică la 630—760°C şi 20—40 atm a 1-metilnaftalinei şi 2-metilnaftalinei permite obţinerea de informaţii asupra componenţilor rezultaţi, analizaţi prin cromatografie de gaze şi spectrometrie de masă.

Beltrame, P., Cavalli, L., Landone, A., Maronglu, B., Solinas, V., Tonazza, S., La chimica e l'industria 58, 1976, p. 163.

Plastifianţi pe bază de 2-etilhexanol. Se prezintă importanţa plastifianţilor în industria policlorurii de vinil, procedeul de oxosinteză plecînd de la propilenă şi respectiv procedeul Wacker-Hoechst de obţinere a acetaldehidei din etilenă, ambele conducînd la *n*-butiraldehida care prin aldolizare şi hidrogenare trece în 2-etilhexanol.

Weber, H., Dimmling, W., Desai, A., Hydr. Proc., 55, apr. 1976, p. 127.

Procese petrochimice de oxidare: aer sau oxigen. Se prezintă un studiu tehnico-economic al procesului nipon Shokubai de oxidare a etilenei la etilenoxid în special aspectul utilizării aerului şi a oxigenului.

Kiguchi, I., Kumazawa, T., Nakai T., Hydr. Proc. 55, mart. 1976, p. 69.

— Se prezintă cinetica de reacţie, condiţiile optime la oxidarea etilenei la etilenoxid şi aspectele tehnico-economice ale procesului cu aer şi cu oxigen.

Gans, M., Ozero, B., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 73.

— Se prezintă critic aspectele tehnico-economice ale procesului de oxidare a etilenei la etilenoxid cu aer şi cu oxigen.

De Maghie, B., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 78.

— Se prezintă studiul tehnico-economic al procesului de oxiclorurare a etilenei la clorura de vinil din punctul de vedere al utilizării aerului sau oxigenului.

Wimer, W., Feathers, R., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 81.

— Sînt prezentate în mod critic avantajele şi dezavantajele utilizării aerului sau a oxigenului în procesul de oxiclorurare a etilenei la clorura de vinil.

Reich, P., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 85.

— Se prezintă unele aspecte ale proceselor de oxidare a metanolului la formaldehidă şi a benzenului la anhidridă maleică din care rezultă că procesul cu aer este mai economic decît cel cu oxigen.

Maux, R., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 90.

— Se prezintă aspectele tehnico-economice ale procesului de alchilare a benzenului la cumen şı de oxidare a cumenului (Cumox) şi aparıţia produşilor secundari.

Pujado, P., Salazar J., Berger, C., Hidr. Proc. 55, mart. 1976, p. 91.

— Oxidarea etilenei la acetaldehidă cu clorura de paladiu — clorura de cupru (II) este analizată din punct de vedere al utilizării aerului sau oxigenului.

Jira R., Blau, W., Grimm, D., Hydr. Proc., 55, mart. 1976, p. 97.

CHIMIE ANALITICĂ

Titrarea în trepte a unor amestecuri de anioni şi determinarea de K_{sp} a precipitatelor de argint cu electrod de argint ion-selectiv. Se descrie aplicarea electrodului de argint ion-selectiv ca electrod indicator pentru titrarea sulfurilor, arseniţilor şi arseniaţilor, în mediu alcalin. De asemenea a fost pusă la punct o metodă de titrare în trepte a unor amestecuri de 15 anioni. Se raportează valorile K_{sp} şi K_f pentru 15 compuşi de argint din care unele au fost stabilite pentru prima dată.

Chao, E. E. şi Cheng, K. L., Anal. Chem. (London), 48, nr. 2, febr. 1976, p. 267—271.

Polarografia compuşilor element organici derivaţi ai elementelor netranziţionale. Sînt descrise determinarea polarografică, condiţiile şi reacţiile care au loc în timpul ei pentru compuşii organici de mercur, magneziu, aluminiu, bor şi taliu, ai elementelor din grupa IV, în special ai siliciului, ca şi ai fosforului, arsenului, antimoniului şi bismutului.

Mairanovski, S. G., Usp. Him. 45, nr. 4, april. 1976, p. 604—639.

Determinarea culonometrică a constituenţilor corozivi din ape reziduale. Determinarea exactă a conţinutului de componente corosive din ape reziduale este deosebit de importantă pentru alegerea corectă a metodelor de protecţie anticorosivă. Comparativ cu alte metode, metoda culonometrică este rapidă, exactă şi se caracterizează prin reproductibilitatea rezultatelor. Se prezintă rezultatele obţinute prin aplicarea culonometriei pentru dozarea hidrogenului sulfurat, a ionilor clor şi a sulfurilor din apele reziduale din rafinării.

Fülöp-Bitay, M., Schramm-Isaak, J. şi Károly-Toth, D., Korróziós, Figyelö, 16, nr. 2, 1976, p. 69—72.

Determinarea amperometrică a α-dicetonelor. A fost pusă la punct o nouă metodă de titrare amperometrică directă a α-dicetonelor cu ajutorul unei soluţii de crom bivalent într-un solvent mixt apă-etanol sau apă-dioxan, acidulat cu acid clorhidric sau acid sulfuric. Metoda se bazează pe reacţia cantitativă, rapidă, a α-dicarbonilului cu cromul bivalent, care este posibilă datorită valorii reduse a potenţialului de oxidare-reducere a sistemului Cr^{3+}/Cr^{2+}, $E^0_H = -0{,}412$ V. Folosind metoda elaborată, s-au făcut determinări cantitative pentru benzil, furil şi diacetil, precum şi pentru diacetil în amestec cu alte substanţe. Metoda potenţiometrică poate fi utilizată pentru determinarea α-dicetonelor.

Vulterin, J. şi Straka, P., Chem. Prům., 26, nr. 5, mai 1976, p. 242—244.

Metodă rapidă pentru determinarea higroscopicității îngrășămintelor industriale. A fost pusă la punct o nouă metodă, simplă și rapidă, pentru determinarea higroscopicității și a umidității relative a îngrășămintelor chimice, în condiții industriale de depozitare. Metoda se bazează pe utilizarea unui sensor cu clorură de litiu, legat cu un înregistrator automat. Din încercările efectuate, rezultă că noua metodă este mai rapidă și mai precisă decît metodele uzuale, bazate pe utilizarea exicatoarelor.

Nedved, J., Jäger, L. și Kozler, J., Chem. Prům., 26, nr. 4, apr. 1976, p. 182—183.

APE REZIDUALE. POLUARE

Condiții critice de poluarea aerului. Criterii de răspîndire și control pentru sursele de emisie în industrie. Un criteriu general de inginerie în design constă în alegeri calitativ și cantitativ adecuate considerînd că condițiile de lucru sînt cele mai stricte și ținînd seamă de implicațiile aspectelor de economicitate, marketing, tehnologie, ecologie etc. Se propune o procedură generală de calcul aplicabilă la probleme de control și design pentru surse de emisie în industrie, într-un regim de securitate. Metoda poate fi aplicată la diferite modele. În acest scop s-au stabilit ecuații generale pe baza cărora s-a dedus o procedură simplificată. Aceasta se bazează pe ecuația de concentrație în forma gaussiană și pe criteriile de stabilitate propuse de Broohaven. National Laboratory.

Fumarola, G. și Ferraiolo, G. Ing. Chem. Ital., 12, nr. 3—4, mart.-apr. 1975, p. 35—42.

Procedee pentru reducerea poluării mediului ambiant cu mercurul conținut în apele reziduale din instalațiile de electroliză a NaCl prin procedeul cu mercur. Se prezintă valorile pierderilor de mercur în fabricile pentru electroliza clorurii de sodiu prin procedeul cu catod de mercur și limitele admisibile ale acestor pierderi, conform normativelor din diferite țări. În vederea reducerii gradului de poluare cu mercur a mediului ambiant, se propune ca apele reziduale din instalațiile de electroliză să nu fie amestecate cu alte ape, provenite din diferite tehnologii, ci să fie prelucrate separat, prin unul din următoarele procedee: reducerea compușilor de mercur pînă la metalic și separarea mercurului ca atare; separarea mercurului sub formă de compuși insolubili, urmată de regenerarea mercurului; separarea mercurului pe schimbători de ioni și recuperarea acestuia din eluat; metode combinate (de exemplu, reținere pe schimbătoii de ioni și absorbție). Unele dintre metodele descrise permit reducerea conținutului de mercur din apele reziduale pînă la < 5 p.p.m.

Dylewski, R. și Bradecka, B., Przem. Chem., 55, nr. 5, mai 1976, p. 258—261.

Reducerea selectivă a oxizilor de azot reziduali din producția acidului azotic. Într-o fabrică de acid azotic s-au efectuat experimentări la scară industrială în vederea îndepărtării oxizilor de azot reziduali din gazele eliminate în atmosferă. A fost construită o instalație-model (Renox-102 A) în care s-a efectuat reducerea catalitică în două trepte a acizilor de azot, pe catalizatori pe bază de $CuO + Cr_2O_3$ depuși pe Al_2O_3 (în prima treaptă) și pe catalizatori de Pt depusă pe Al_2O_3 (în treapta a doua). Procedeul elaborat asigură un grad de purificare suficient de avansat (sub 0,01% gr. oxizi de azot în gaze reziduale). În același timp, prin aplicarea procedeului de reducere în două trepte, este evitată într-o mare măsură otrăvirea catalizatorului de platină. Se dă schema instalației de purificare. Se apreciază că procedeul este indicat pentru aplicare la scară industrială.

Markvart, M., Pour, V., Matousek, P. și Koči, J., Chem., Prům., 26, nr. 5, mai 1976, p. 231—234.

Îndepărtarea SO_2 din gazele industriale prin absorbție pe zeoliți. Se prezintă posibilitățile de utilizare ale zeoliților drept absorbanți în procesele industriale de purificare a gazelor industriale de SO_2. Din datele publicate în literatura de specialitate, precum și din patente, rezultă că utilizarea zeoliților de tipul A și X prezintă o serie de avantaje importante, comparativ cu cea a absorbanților clasici, de tipul Al_2O_3 și a cărbunilor activi. Apare ca fiind de perspectivă utilizarea în vederea purificării de SO_2, a zeoliților sintetici, obținuți din argile naturale. Astfel de zeoliți au o capacitate de absorbție ridicată și, în același timp, se pot produce la un preț de cost redus.

Dudzik, Z. și Bresinska, I., Przem. Chem., 55, nr. 5, mai 1976, p. 251—253.

Evaluarea scăderii eficacității unui cărbune activ într-un proces de adsorbție și regenerare în pat fix. Apele reziduale din vopsitorii de fibre acrilice și de lînă sînt caracterizate de prezența unor compuși organici greu de îndepărtat prin metode oxidative uzuale. Epurarea lor necesită de obicei un tratament de adsorbții pe cărbune activ. Se propune un proces de adsorbții și regenerări succesive pe cărbune activ. Regenerările s-au efectuat cu azot încălzit la 450°C.

S-au urmărit influența regenerărilor asupra capacității de adsorbție granulometriei și a suprafeței cărbunelui.

Nardini, G. și Petrarca, L., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 4, apr. 1976, p. 255—257.

Optimizarea sistemului de tratare a apelor reziduale. Studiul optimizării sistemului de tratare a apelor reziduale de la rafinării pentru obținerea unei calități anumite este legat de necesarul de energie și costul proceselor de tratare. Procesele de tratare al apelor asigură în primul rînd o îndepărtare a poluanților care consumă oxigen biochimic (BOD) și chimic (COD), îndepărtarea amoniacului și lipsa turbidității.

Grutsch, J., Mallatt, R., Partea I Hydr. Proc. 55, mart. 1976, p. 105; Partea II Hydr. Proc., 55, apr. 1976. p. 1213.

Decontaminarea catalitică a gazelor uzate de la sinteza acrilonitrilului. Gazele de la sinteza acrilonitrilului pot conține pînă la 2,5% oxid de carbon, 1% propenă, 0,05% propan, 3% oxigen și 0,006% acrilonitril. Trecerea lor peste un catalizator SPK-2 (0,2% platina pe alumina), catalizator utilizat și la denocivizarea gazelor de eșapament, la 260—275% realizează o transformare de peste 96% a propenei și peste 99% a oxidului de carbon. Condițiile de lucru sînt viteza volumară de circa $3{,}9 \cdot 10^4$ ore^{-1}, viteză lineară de 1 m/s, la o atmosferă. Se obține, prin recuperarea căldurii, abur la un preț de cost sub cel realizat în centrale termice.

Step, N. I., Him. prom., nr. 4, apr. 1976, p. 268—270.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

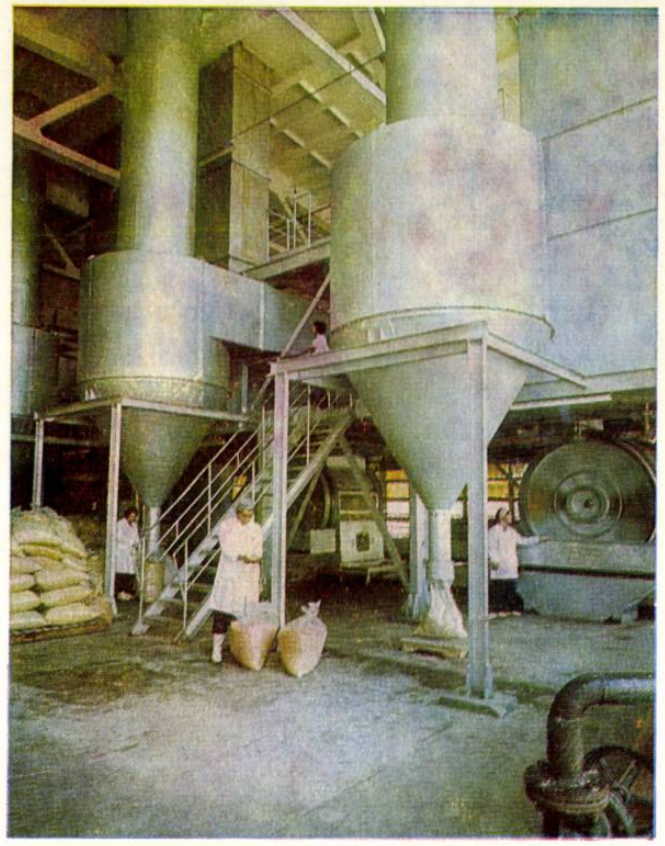
Editor și Administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, Calea Griviței nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, București. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

Întreprinderea chimică Mărășești

Str. Națională nr. 6



Întreprinderea chimică Mărășești a fost fondată în anul 1901 avînd ca profil *prelucrarea deșeurilor animale* pentru a se obține: clei de piele și de oase, grăsime de piele și de oase, făină de oase, cărbune animal tehnic și gelatină.

Dezvoltarea întreprinderii a început după anul 1950 odată cu apariția unui produs nou rezultat din valorificarea coarnelor și a copitelor — spumogenul lichid.

Între anii 1960—1965 întreprinderea a fost modernizată fiind lansate noi produse ca: mangal din coji de nuci, ulei de oase, spumogen praf, emulgator fenol-formaldehid-sulfonic etc.

Pe baza studiilor efectuate s-au realizat lucrări noi de investiții astfel încît în 1973 au fost puse în funcțiune instalații pentru producerea acizilor grași sintetici și naturali, utilizați în fabricarea produselor cosmetice și a detergenților.

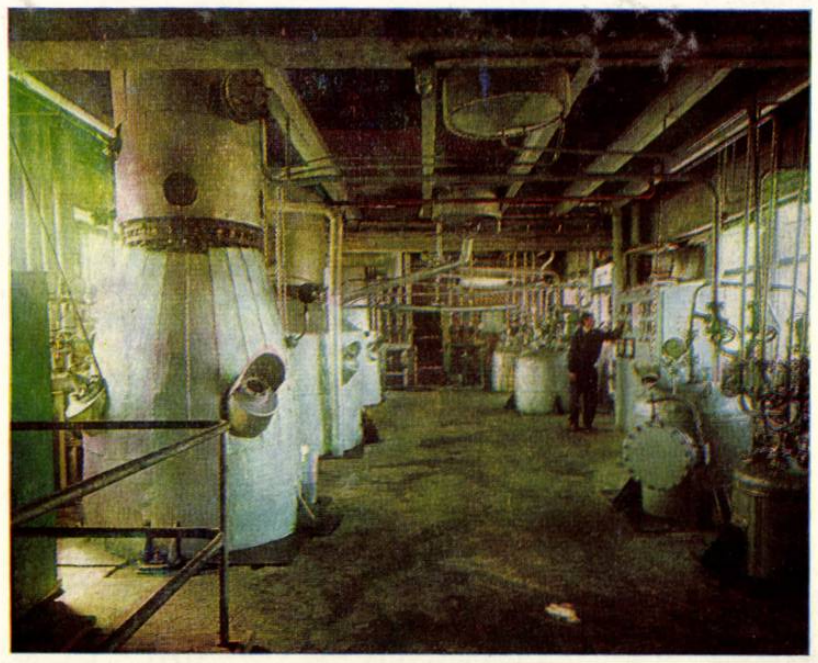
Principalele produse:

- clei de oase
- clei de piele
- grăsime de oase
- grăsime de piele
- făină de oase brute
- făină de oase calcinate
- cărbune animal tehnic
- gelatină alimentară, farmaceutică și industrială
- precipitat de oase
- produs generator de spumă aero-mecanică (lichid și praf)
- ulei de oase
- ulei rafinat de pește
- chit Romalchid pentru rosturi
- chit plastic fibrobiruminos
- vopsele ignifuge de interior și exterior
- agent de blocare
- emulgator fenol-formaldehid-sulfonic
- acizi grași sintetici
- acizi grași naturali
- praf de curățat « Alba menaj »
- praf de curățat « Stela »
- praf de curățat « Universal »
- detergent « Trial »
- detergent « Far »
- lac lunar
- uleiuri eterice (mentă și brad)

De remarcat că circa 20% din producția întreprinderii reprezintă bunuri de consum.

75 ani de la înființare—

un bilanț rodnic



COMCEL ROMANIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI * BUCUREȘTI * Bd. Ion Șulea nr. 246

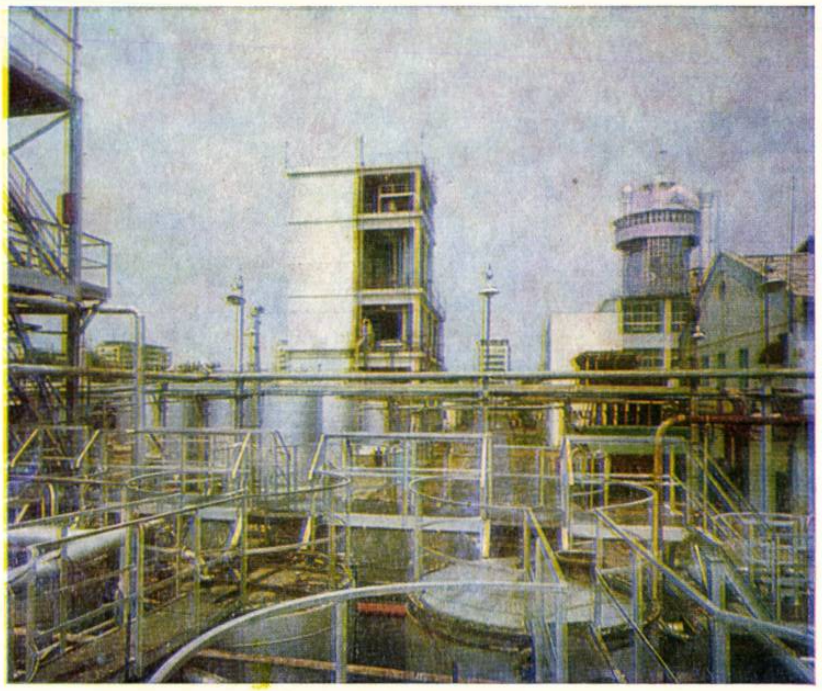
Întreprinderea de detergenţi

D E R O

Ploieşti

Bd. Republicii nr. 291

Un aport deosebit la creşterea producţiei de detergenţi a României îl reprezintă produsele întreprinderii DERO — Ploieşti.
Acestea sînt cunoscute şi apreciate de aproape două decenii, iar în ultimii ani nu numai în ţară ci şi peste hotare.
Din 1959 cînd a intrat în producţie instalaţia de sinteză detergenţi, întreprinderea s-a dezvoltat necontenit. Ulterior au intrat în circuitul productiv noile instalaţii de condiţionare detergenţi, de naftenaţi metalici şi de solvenţi organici — realizate pe baza concepţiilor şi brevetelor româneşti.



NELIPSIŢI DIN GOSPODĂRII

- DERO CRISTAL 1 000 — detergent pentru spălat albituri;
- BIOPRIMA — detergent de înmuiere şi prespălare

PREZENŢI ÎN INDUSTRIE

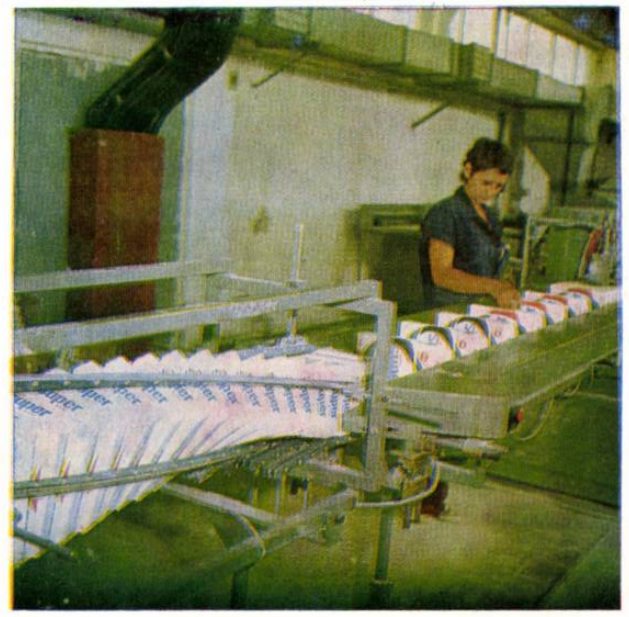
- DEROPLAST — emulgator pentru industria de celuloză şi metanol;
- NAFTENAŢI DE PLUMB tip I şi II — sicativi pentru industria de lacuri şi vopsele
- SOLVENT DERO — pentru industria de vopsele
- ACIZI NAFTENICI — pentru industria de săpun, sicativi, emulgatori etc.

NOUTĂŢI OFERITE DE ***DERO***

- DERO PRIMA — detergent pentru înmuiere;
- DERO L.B. — detergent pentru spălat ambalaje din metal şi sticlă
- ŞAMPON AUTO
- LUXIL — detergent lichid pentru veselă şi faianţă
- DERO — detergent pentru covoare
- DERO LUX, DERO SPECIAL 174, DERO IDEAL — detergenţi cu utilizări diverse
- NAFTENAT DE CUPRU SOLID — agent antifungicid

DERO PE MERIDIANELE GLOBULUI

● *ACIZI NAFTENICI şi NAFTENAŢI METALICI sînt exportaţi în Austria, R.F. Germania, R.P. Chineză, India, Suedia, Elveţia, Cipru, R.A. Egipt, R.S. Cehoslovacă, Turcia, Japonia, R.S.F. Iugoslavia, Italia, Spania şi alte ţări ale lumii.*



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI ● Bucureşti ⋆ Bd. Ion Şulea nr. 246

Întreprinderea de produse cosmetice FARMEC Cluj-Napoca

Str. H. Barbusse nr. 16

Întreprinderea FARMEC din Cluj-Napoca a luat ființă cu aproape 30 de ani în urmă, trecînd prin reorganizări succesive pînă la definitivarea profilului de azi: articole cosmetice, produse chimico-casnice, ambalaje din materiale plastice pentru uzul propriu și unele articole din materiale plastice.

Producția globală a crescut în 1974 de circa 220 ori față de 1945, iar numărul produselor realizate a fost de 20 ori mai mare.

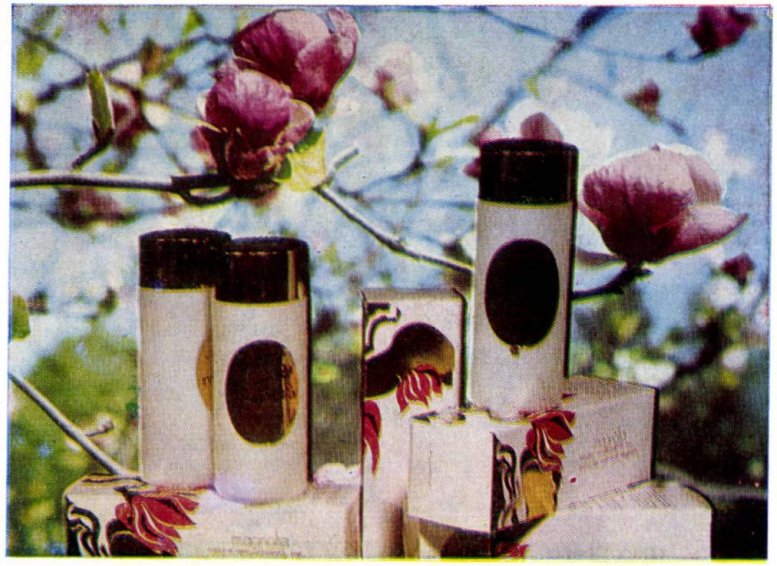
Azi la FARMEC se realizează în mai puțin de o zi întreaga producție a acestei întreprinderi din anul 1948, structura sa actuală fiind bazată pe producția de cosmetice.

Aceasta a urmat drumul dezvoltării permanente a fluxurilor tehnologice prin *dotarea cu utilaje perfecționate și procedee moderne de fabricație.*

*Anul **1968** a marcat începutul producției de cosmetice sub formă de spray-uri* urmînd dezvoltarea ascendentă prin obținerea unor noi deodorante, loțiuni, creme. În același an apare *crema GEROVITAL H_3, primul produs de export al întreprinderii.* Ulterior gama de produse FARMEC se lărgește prin noi șampoane, creme nutritive și hidratante, lacuri fixative, insecticide etc. Anual se realizează peste 30 de noi produse.

Întreprinderea FARMEC din Cluj-Napoca realizează în prezent peste 120 de produse cosmetice și chimico-casnice, peste 20 de sortimente de esențe și arome alimentare, peste 150 de repere pentru ambalaje din materiale plastice, peste 120 de matrițe, peste 600 de piese de schimb.

Cerințele tot mai largi pentru produsele cu marca FARMEC reprezintă garanția calității lor superioare.



Se prevede ca în 1980 să se realizeze o producție globală de circa trei ori mai mare decît în prezent.
Vor fi lansate noi produse cosmetice, spray-uri şi produse chimico-casnice, acordîndu-se o atenție deosebită calității, pentru creşterea competitivității pe piața internă şi externă.

ÎNTREPRINDEREA FARMEC PRODUCE CIRCA 160 DE SORTIMENTE ÎN CARE PONDEREA PRINCIPALĂ ESTE DEȚINUTĂ DE SPRAY-URI.

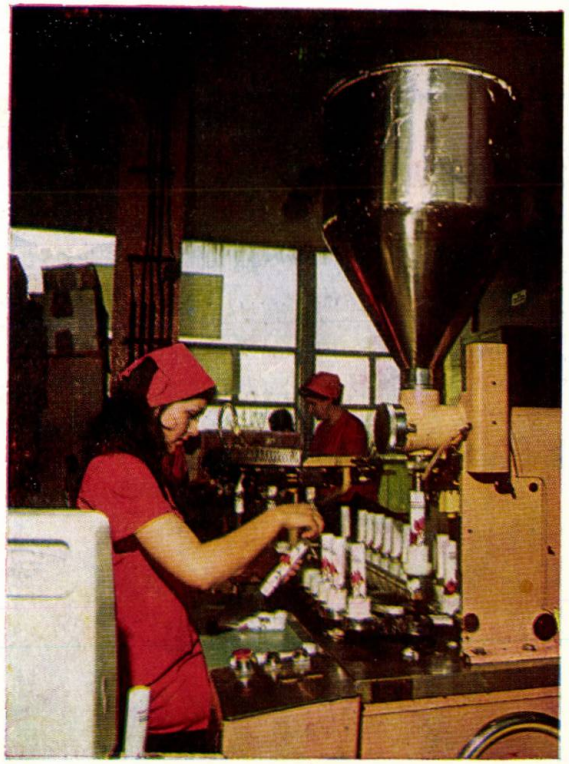
Caseta MAGNOLIA şi deodorantul PERLA au primit medalii de aur la Tîrgul internațional pentru produse chimice «INCHEBA» Bratislava' 76 iar produsele BOB, insecticidul SIMUN, dezodorizantele pentru încăperi FARMEC şi LILIAC au primit diplome la diferite ediții ale aceluiaşi tîrg.

Nomenclatorul de produse cuprinde printre altele:

CREME: FEMINA, FLORA, ILEANA, MARIA, SANDA, GEROVITAL H_3, EVA, MUGUREL, BIO-TON, FARMEC, MAGNOLIA

EMULSII: MIMOZA, DOINA, PARASOL, LITORAL, NEPTUN, HERBA, MAGNOLIA
LOȚIUNI: FLORA, ORIGINAL, LARA, LITORAL, TARR, CĂLIN, HERBA, ALBATROS, MAGNOLIA, DERMIN
BRIANTINE: BOB, EXTRA
ŞAMPOANE: BOB, ADAM, FARMEC, EVA
ULEIURI: BRONZOL, BIO-TON, ULTRA, TROPICAL
LACURI ŞI DECAPANȚI PENTRU UNGHII: EVA, ADA, SUPER-LUCIU CLAR, ACETOL
PRODUSE PENTRU MACHIAJUL OCHILOR: RIMEL FEMINA, CREIOANE DERMATOGRAFE
PRODUSE PENTRU BAIE: ESENȚA BRAD, SPUMANT BOB, TABLETE FAVORIT
APE DE TOALETĂ: FEMINA, BOB, EVA, ADAM, NAPOCA
LACURI FIXATIVE: EVA, MONA LISA, FEMINA, SANDA

DEODORANTE: TRIUMF, BOB, FEMINA, PERLA, CRISTAL, ZEFIR, FARMEC, INTIM EVA
CREME PENTRU PIELE: CATIFELIN, ECRAN, ADAM, BOB, TROPICAL, MODERN
APE DE GURĂ: MUND SUPERCRISTAL
SPRAY-URI PENTRU DEZODORIZAREA AERULUI: ROOM, ARO, LILIAC, FARMEC
SPRAY-URI PENTRU ALTE SCOPURI: EVA LEVĂNȚICĂ, DELTA, MOBILUCIU
DETERGENȚI: pastele RAPID, PRACTIC şi FARMEC
PRODUSE CHIMICE AUXILIARE: ŞAMPON ARO şi alte produse auto, PASTA LUX, ODOREX
INSECTICIDE: MUSCACID, TAIFUN, SIMUN



FARMEC ROMANIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ŞI LACURI ● București, Bd. Ion Şulea nr. 246

KOROBON®

Transformator de căldură pentru industria chimică

Numeroase procese de producție din industria chimică și industriile înrudite depind în mare măsură de calitatea transmisiei termice, adică de procesele de răcire sau încălzire, absorbție, vaporizare, condensare, rectificare etc. Pentru a obține rezultate optime în aceste procese sînt necesare transformatoare de căldură ale căror caracteristici termice, chimice și fizice să corespundă tuturor cerințelor producției industriei chimice moderne. Transformatoarele noastre de căldură KOROBON® rezolvă practic toate problemele în acest domeniu.

Exportator:

INVEST EXPORT

DDR — 108 Berlin
Johannes Dieckmann — Str. nr. 7-9
Republica Democrată Germană

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

BITTERFELD

Informații privind exportul:
Ambasada Republicii Democrate Germane
în R.S. România
Reprezentanța comercială
TKB Invest—Export
BUCUREȘTI 59 — str. Compozitorilor nr. 30, sc. A

PUBLICOM

Niro Atomizer livrează sisteme de uscare auto-inertizante care elimină riscurile de oxidare și de poluare

K-SI-1

Prin adoptarea unui tip special de încălzitor direct precum și recircularea gazelor de uscare, conținutul de oxigen în sistemele de uscare cu particulele suspendate este redus, ceea ce elimină riscul de oxidare.

Instalațiile de uscare auto-inertizante elimină problemele de poluare a aerului ca și riscul de explozie.

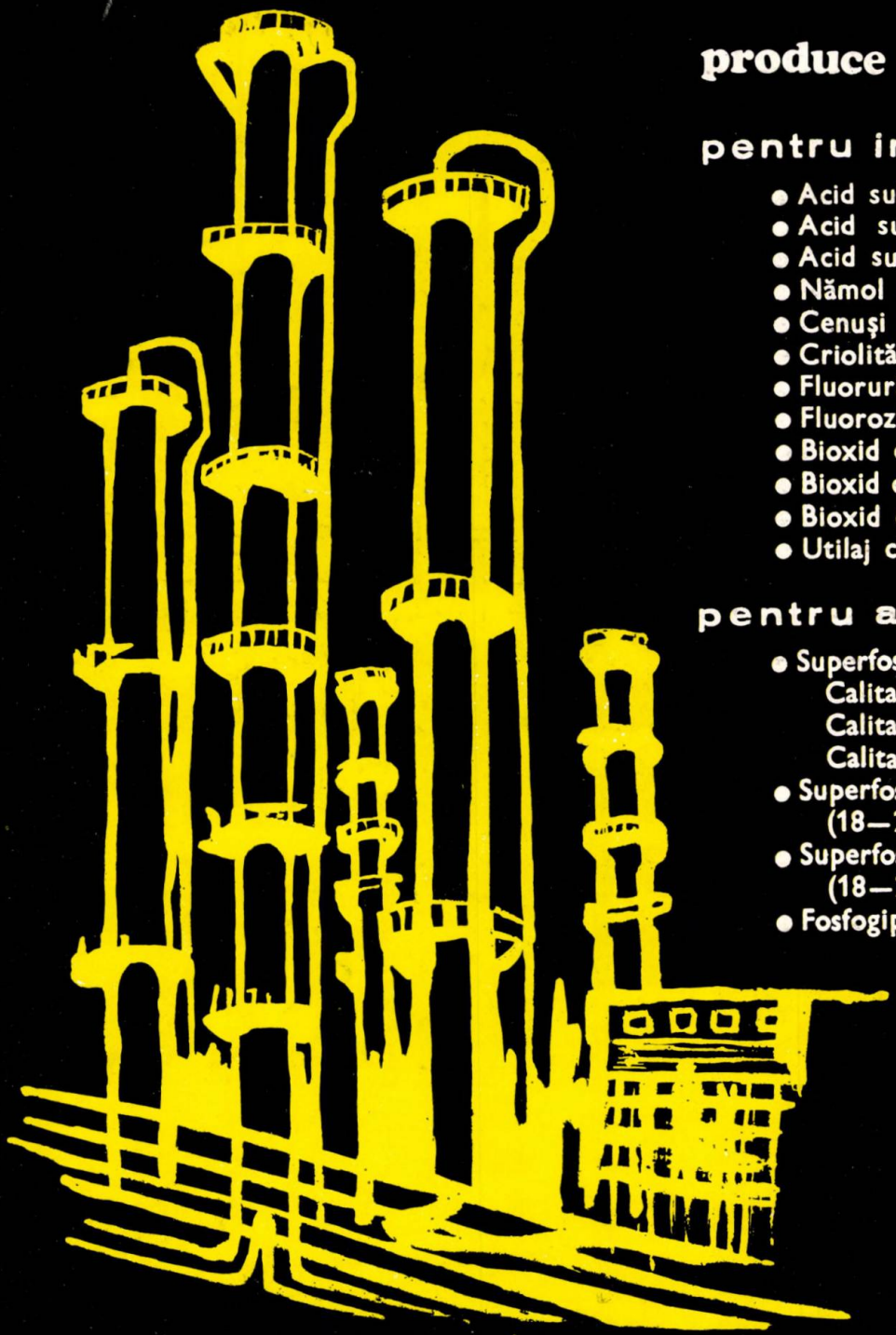
Sistemele auto-inertizante sînt livrate pentru uscătoarele prin atomizare, cu pulverizare și cu pat fluidizant.

NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca
Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro . Telex: 15603

PUBLICO

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuşi de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluorozirconat de potasiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)
- Fosfogips — amendament

CICh
NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

The Romanian plastics processing industry

achieves through its specialized enterprises in Bucharest, Iași and Buzău, a wide range of products destined to industry, transports, agriculture and consumer goods.

The processed plastics materials appreciated for their high quality are exported through

DANUBIANA

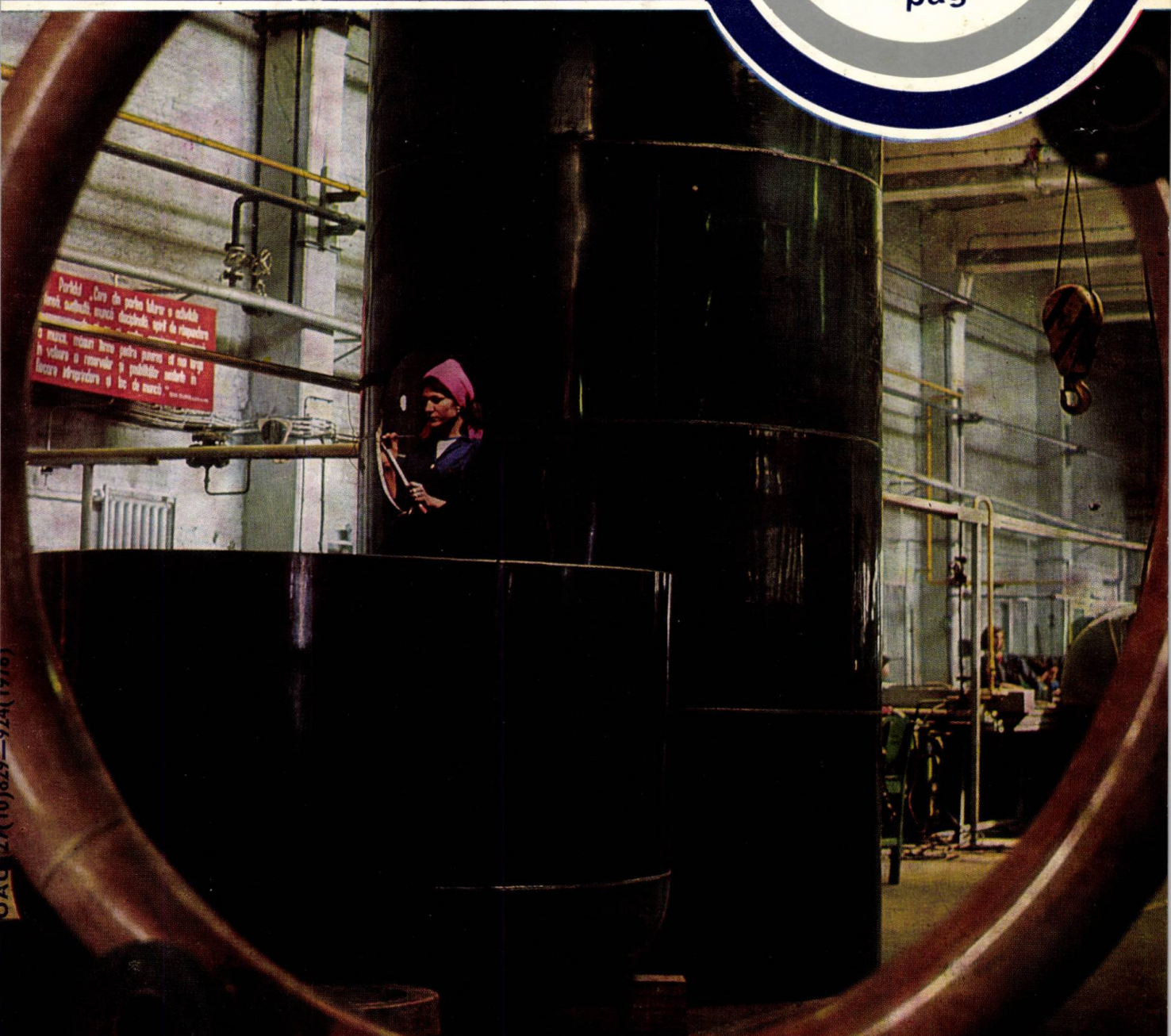
Specialized Foreign Trade Company
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49 50 60
• Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R
• P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ-R Bucharest — ROMANIA

L 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

octombrie 1976
10
vol. 27 • pag. 823-924



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI - ROMANIA *

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUPESTI

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest – ROMANIA

Chlorosodium products,
intermediates and organic solvents,
alkylamines, synthetic fatty alcohols,
basic plastics (polystyrene,
polyethylene, P.V.C.),
synthetic rubber butadien—styrene type,
carbon black, pesticides,
Pharmaceutic substances,
original pharmaceutic specialities,
conditioned medicinal drugs, dyestuffs,
intermediates and organic pigments,
synthetic resins, lacquers,
paints,
primers, printing inks,
diluents, plasticizers,
chemical reagents,
soaps, detergents,
cosmetics and perfumery products.

CHIMIMPORTEXPORT

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

ORSZÁGOS HUSZÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 RES

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

octombrie 1976 • 10 • vol. 27 • pag. 829-924

* * *

Vizita tovarăşului Nicolae Ceauşescu la obiective ale industriei chimice din judeţele Argeş şi Vîlcea. 829

V. BOJAN şi G. POPESCU

Fenomene caracteristice soluţiilor neapoase de substanţe tensioactive 831

C. CĂLIN, Ş. SAIDAC şi C. STOENESCU

Unele probleme privind înălbitorii optici derivaţi de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'—disulfonic 836

D. BECHERESCU, I. BOITAN, I. MENESSY şi F. WINTER

Studii în tehnologia carbidului. I. Asupra deshidratării amestecului brichetat de var şi cărbune 842

T. CIOBANU

Relaţiile de autotermicitate a procesului de oxidare catalitică a gazelor sulfuroase 847

AL. ISOPESCU şi O. SMIGELSCHI

Studiu experimental asupra fracţiei de goluri în straturi de bule 852

GH. CRISTIAN şi R. Z. TUDOSE

Migrarea umidităţii în materialele solide în timpul uscării 858

ŞT. UNGUREANU şi I. CURIEVICI

Modelarea pe calculator a unei instalaţii multietajate de evaporare 863

I. BELCEA şi L. BADEA

O aplicaţie a programării mixte la optimizarea sistemelor complexe 869

A. PAVEL şi V. TĂNASE

Despre mecanica realizării îmbinărilor prin mandrinare. Gradul de mandrinare şi presiunea reziduală de contact 874

M. V. POPA

Fisurarea oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în medii cu hidrogen sulfurat 879

L. ROMAN şi R. PĂTRAŞCU

Îndepărtarea acoperirilor de cupru-nichel-crom de pe piese de oţel brazate cu alamă 885

E. CORDOŞ şi M. MIOŞCU

Tendinţe în automatizarea analizelor chimice 888

R. BULĂCEANU şi P. DUMITRESCU

Utilizarea spectrometriei de masă cu sursă de scîntei la anliza urmelor de elemente în probe geologice 894

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI şi V. I. POP

Determinarea fenolilor din apele reziduale cu ajutoru spectrelor electronice în ultraviolet 897

GR. POPA, E. TUDOR şi Ş. MOLDOVEANU

Gelb Blau (M.Y./68), reactiv pentru determinarea Zr (IV). 900

D. MUNTEANU şi N. SAVU

Metodă chimică pentru determinarea compoziţiei copolimerilor grefaţi ai polietilenei cu acetat de vinil 902

SCURTE COMUNICĂRI

A. CONSTANTINESCU şi C. LITEANU

Separarea acidului aspartic de acidul glutamic prin cromatografie cu gradient de temperatură 906

GH. MARCU şi L. GHIZDAVU

Utilizarea heteropolicompuşilor decawolframodiniobiosilicaţi organici ca schimbători de ioni 907

• Perfecţionare profesională — Refluxul minim în fracţionarea amestecurilor multicomponente. II 908 • Noutăţi pe meridiane 913 • Din ţările socialiste 918 Cronică 905 • Documentare 919 • Brevete 835, 841, 846, 862, 868, 873, 896, 901

COPERTA: Întreprinderea de protecţie şi utilaje speciale — Bucureşti. Aspect interior

CONTENTS

* * *

The Visit of Comrade Nicolae Ceauşescu to some Chemical Industry Units in Argeş and Vîlcea Area 829

V. BOJAN, G. POPESCU

Phenomena Characteristic to Non-Aqueous Solutions of Surfactants 831

C. CĂLIN, S. SAIDAC, C. STOENESCU

Some problems concerning the Brightening Agents Derived from the 4,4'-Diaminostilben-2,2' — Disulphonic Acid 836

D. BECHERESCU, I. BOITAN. I. MENESSY, F. WINTER

Studies in Carbide Technology. I. Concerning the Dehydration of the Briquetted Mixture of Lime and Coal 842

T. CIOBANU

Auto-Thermicity Relations of the Catalytic Oxidation of Sulphurous Gases 847

AL. ISOPESCU, O. SMIGELSCHI

An Experimental Study on Void Fraction in Bubble Beds 852

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

Humidity Migration in Solid Materials during Drying 858

ST. UNGUREANU, I. CURIEVICI

The Modelling on Computer of a Multifloored Evaporation Installation 863

I. BELCEA, L. BADEA

An Application of the Mixed Programming to the Optimization of Complex Systems 869

A. PAVEL, V. TĂNASE

Concerning the Mechanics Involved by Joining by Chucking. The Chucking Degree and the Residual Contact Pressure 874

M. V. POPA

The Fissuring of Steels with High Mechanical Resistance in Hydrogen Sulphide Media 879

L. ROMAN, R. PĂTRAŞCU

The Removal of Cooper-Nickel-Chromium Coatings from Brass-Brazed Steel Parts 885

E. CORDOŞ, M. MIOSCU

Some Trends in the Automation of Chemical Analyses 888

R. BULĂCEANU, P. DUMITRESCU

Using the Spark Source Mass Spectrometry for the Analysis of Traces in Geological Samples 894

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, V. I. POP

The Determination of Phenols in Residual Waters by Means of Electronic Spectra in Ultraviolet 897

GR. POPA, E. TUDOR, S. MOLDOVEANU

Gelb Blau (MY/68) as a Reagent for Determination of Zr(IV) 900

D. MUNTEANU, N. SAVU

A Chemical Method for Determination of Polyethylene-Vinylacetate Graft Copolymers Composition 902

BRIEF REPORTS

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

The Separation of the Aspartic Acid from the Glutamic Acid by Means of Chromatography with Temperature-Gradient 906

GH. MARCU, L. GHIZDAVU

Utilization of Organic Decawolframodiniobiosilicate Heteropolycompounds as Ion Echangers 907

Those interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, România C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение товарищем Николае Чаушеску химических предприятий в уездах Арджеш и Вылча. 829

В. БОЖАН, Г. ПОПЕСКУ

Характерные феномены неводных растворов тенсиоактивных веществ. 831

К. КЭЛИН, С. САЙДАК, К. СТОЕНЕСКУ

Некоторые проблемы, связанные с производными оптических отбеливателей 4,4′ -диаминостилбен-2,2′--дисульфонной кислоты. 836

Д. БЕКЕРЕСКУ, И. БОЙТАН, И. МЕНЕССИ, Ф. ВИНТЕР

Исследования в области технологии карбида кальция. I. Дегидратация брикетированных смесей извести и угля. 842

Т. ЧОБАНУ

Самотермичные связи в процессе каталитического окисления сернистого газа. 847

АЛ. ИСОПЕСКУ, О. СМИДЖЕЛСКИ

Экспериментальное исследование порожной доли, существующей в слоях с пузырями. 852

Г. КРИСТИАН, Р. З. ТУДОСЕ

Перемещение влаги в твердых материалах во время сушки. 858

ШТ. УНГУРЯНУ, И. КУРИЕВИЧ

Моделирование многоступенчатой выпарной установки на вычислительном аппарате. 863

И. БЕЛЧА, Л. БАДЕА

Использование смешанного программирования для оптимизации комплексных систем. 869

А. ПАВЕЛ, В. ТЭНАСЕ

О механическом получении соединений при помощи развальцовки. Степень развальцовки и контактное остаточное давление 874

М. В. ПОПА

Образование трещин у стали с большим механическим сопротивлением в среде, пропитанной сернистым водородом. 879

Л. РОМАН, Р. ПЭТРАШКУ

Устранение меди-никеля-хрома со стальных изделий, покрытых латунью. 885

Е. КОРДОШ, М. МИОШКУ

Направления развития автоматизации химических анализов. 888

Р. БУЛЭЧАНУ, П. ДУМИТРЕСКУ

Использование масс-спектрометрии с источником искр при анализе следов элементов в геологических исследованиях. 894

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, В. И. ПОП

Определение фенолов в сточных водах при помощи электронных ультрафиолетовых спектров. 897

ГР. ПОПА, Е. ТУДОР, Ш. МОЛДОВЯНУ

Гелб Блау (МУ/68), реактив для определения Zr (IV). 900

Д. МУНТЕАНУ, Н. САВУ

Употребление химического метода для определения состава грефированных сополимеров полиетилена и винилацетата. 902

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. КОНСТАНТИНЕСКУ, К. ЛИТЯНУ

Отделение аминоянтарной кислоты от глутаминовой кислоты при помощи кроматографии с температурным градиентом 906

Г. МАРКУ, Л. ГИЗДАВУ

Использование органических гетерополиных соединений декавольфрамодинниебиосиликатов в качестве ионообменников. 907

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139 Bucureşti, România C.P. 2010

INHALT

* * *

Besuch des Genossen Nicolae Ceauşescu in den Einheiten der chemischen Industrie der Kreise Argeş und Vîlcea 829

V. BOJAN, G. POPESCU

Charakteristische Erscheinungen ungewässerter Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen 831

C. CĂLIN, S. SAIDAC, C. STOENESCU

Einige Aspekte über optische Bleichmittel, die von 4,4-Diaminstilben-2,2 – Disulfonsäure abgewandelt sind 836

D. BECHERESCU, I. BOITAN, I. MENESSY, F. WINTER

Studien auf dem Gebiet der Kalziumkarbid – Technologie. I. Dehydratisierung des brickettierten Kalk – Kohlegemisches 842

T. CIOBANU

Autothermizität des katalytischen Oxydationsprogresses schwefelhaltiger Gase 847

AL. ISOPESCU, O. SMIGELSCHI

Experimentelle Untersuchung der Lückenfraktion in Blasenschichten 852

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

Feuchtigkeitswanderung in festen Körpern während des Trocknens 858

ŞT. UNGUREANU, I CURIEVICI

Komputermodellierung einer mehrstöckigen Verdunstungsanlage 863

I. BELCEA, L. BADEA

Eine Anwendung gemischter Programme für Optimisierung komplexer Systeme 869

A. PAVEL, V. TĂNASE

Über die Verbindungstechnik durch Einwalzen. Einwalzungsgrad und residueller Kontaktdruck 874

M. V. POPA

Rissbildung mechanisch widerstandsfähiger Stähle in schwefelwasserstoffhaltigen Medien 879

L. ROMAN, R. PĂTRAŞCU

Enttfernung von Kupfer – Nickel – Chrom – Bedeckungen von messingüberzogenen Stahlgegenständen 885

E. CORDOŞ, M. MIOSCU

Automatisationstendenzen der chemischen Analysen 888

R. BULĂCEANU, P. DUMITRESCU

Anwendung der Massenspektrometrie mit Funkenquelle bei der Untersuchung von Elementenspuren in geologischen Proben. 894

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, V. I. POP

Ermittlung von Phenolen in Abwässern mit Hilfe von Elektronenspektren im Ultraviolettbereich 897

GR. POPA, E. TUDOR, Ş. MOLDOVEANU

Gelb Blau (MY/68), Reaktionsmittel zur Bestimmung des Zr (IV) 900

D. MUNTEANU, N. SAVU

Chemische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Polyäthylen – Mischpolymerisaten mit Vinylazetat 902

KURZMITTEILUNGEN

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

Trennung der Aspartiksäure von der Glutaminsäure durch Chromatographie mit Temperaturgradient 906

GH. MARCU, L. GHIZDAVU

Verwendung von organischen Dekawolfram – Diniobiosilikat – Heteropolymerverbindungen als Ionenaustauscher 907

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139, Bucureşti, România C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

La visite du camarade Nicolae Ceauşescu dans des unités de l'industrie chimique des districts Argeş et Vîlcea. 829

V. BOJAN, G. POPESCU

Phénomènes caractéristiques aux solutions non-aqueuses de substances tensioactives 831

C. CĂLIN, S. SAIDAC, C. STOENESCU

Certains problèmes concernant les blanchisseurs optiques dérivés de l'acide 4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique 836

D. BECHERESCU, I. BOITAN, I. MENESSY, F. WINTER

Etudes dans la technologie du carbide. I. Au sujet de la déshydratation du mélange briqueté de chaux et de charbon 842

T. CIOBANU

Les relations d'autothermicité du processus d'oxydation catalytique des gaz sulfureux 847

AL. ISOPESCU, O. SMIGELSCHI

Etude expérimentale sur la fraction de vides dans les couches de bulles 852

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

La migration de l'humidité dans les matériaux solides pendant le séchage 858

ŞT. UNGUREANU, I. CURIEVICI

Le modelage par calculateur d'une installation multi-étagée d'évaporation 863

I. BELCEA, L. BADEA

Une application de la programmation mixte à l'optimisation des systèmes complexes 869

A. PAVEL, V. TĂNASE

Sur la mécanique de la réalisation des assemblages par mandrinage. Le degré de mandrinage et la pression résiduelle de contact 874

M. V. POPA

La fissuration des aciers de haute résistance mécanique dans des milieux à hydrogène sulfuré 879

L. ROMAN, R. PĂTRAŞCU

Elimination des revètements de cuivre-nickel-chrome des pièces en acier braisé au laiton 885

E. CORDOŞ, M. MIOSCU

Tendances dans l'automatisation des analyses chimiques 888

R. BULĂCEANU, P. DUMITRESCU

Utilisation de la spectrométrie de masse à source d'étincelles pour analyser les traces d'éléments dans les échantillons géologiques 894

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, V. I. POP

La détermination des phénols des eaux résiduelles à l'aide des spectres électroniques en ultraviolet 897

GR. POPA, E. TUDOR, Ş. MOLDOVEANU

Gelb Blau (MY/68) comme réactif pour la détermination du Zr(IV) 900

D. MUNTEANU, N. SAVU

Méthode chimique pour déterminer la composition des copolymères greffés du polyéthylène à l'acétate de vinyl 902

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

Separation de l'acide aspartique de l'acide glutamique en chromatographie avec le gradient de temperature 906

GH. MARCU, L. GHIZDAVU

L'utilisation des hétéropolycomposés décawolframodiniobiosilicates organiques comme échangeurs d'ions 907

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, România C.P. 2010

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu a primit pe președintele Academiei din Atena

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit la 23 septembrie a.c., la sediul institutului, pe dr. Nicolaos Louros, președintele Academiei din Atena, care a făcut o vizită în țara noastră.

La întrevedere a participat acad. Theodor Burghele, președintele Academiei Republicii Socialiste România.

Oaspetele a exprimat satisfacția de a se reîntîlni la București cu tovarășa Elena Ceaușescu, de a avea posibilitatea de a cunoaște unele realizări ale României pe tărîm social.

În timpul convorbirii s-a subliniat că dezvoltarea unei largi colaborări între academiile din România și Grecia, între oamenii de știință din cele două țări servește intereselor ambelor popoare, bunelor relații de prietenie și colaborare dintre România și Grecia. S-a relevat, totodată, contribuția pe care oamenii de știință și cultură din cele două țări o pot aduce la instaurarea unui climat de pace, securitate și înțelegere în Balcani și în întreaga lume.

Întrevederea s-a desfășurat într-o atmosferă caldă, prietenească.

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu a primit delegația sovietică condusă de tovarășul V. A. Kirillin

Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit la 28 septembrie 1976, delegația sovietică condusă de tovarășul V. A. Kirillin, vice-președinte al Consiliului de Miniștri al U.R.S.S., președintele Comitetului de Stat pentru Știință și Tehnică, cu prilejul vizitei efectuate la Institutul de cercetări chimice — ICECHIM.

Au participat tovarășul Ion Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, precum și membri ai Consiliului științific al Institutului central de cercetări chimice.

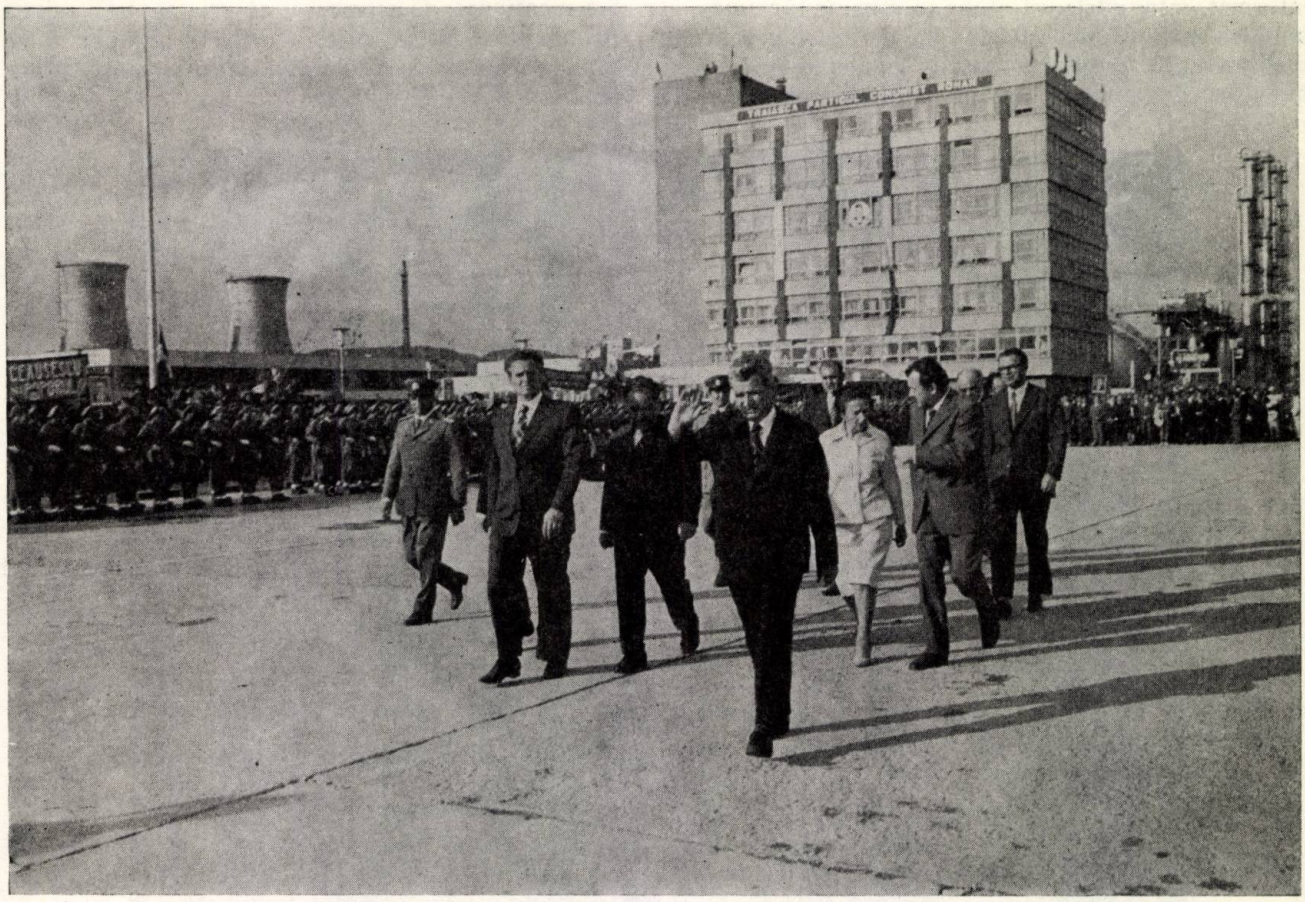
Au luat parte academicienii V. I. Telikov, director general al Institutului central pentru cercetări și proiectări de mașini grele metalurgice din Moscova și N. S. Nametkin, directorul Institutului de petrochimie din Moscova, ceilalți membri ai delegației. A fost prezent, de asemenea, B. I. Minakov, însărcinatul cu afaceri ad-interim al Uniunii Sovietice la București.

Cu acest prilej, delegația a luat cunoștință de modul de organizare, rezultatele și preocupările Institutului central de cercetări chimice, de felul în care se realizează îmbinarea învățămîntului cu cercetarea și producția, precum și de colaborarea care se desfășoară între Institutul central și unități sovietice de cercetare cu profil similar.

Convorbirea pe care tovarășa Elena Ceaușescu a avut-o cu tovarășul V. A. Kirillin, cu alți membri ai delegației, a evidențiat dorința reciprocă de a lărgi conlucrarea între oamenii de știință din România și Uniunea Sovietică, de a dezvolta cooperarea bilaterală în cercetarea chimică, petrochimică, a elastomerilor, materialelor plastice și în alte sectoare importante de natură să contribuie la progresul economiilor țărilor noastre.

În acest cadru s-a subliniat însemnătatea pe care o prezintă schimburile de vizite, de experiență între specialiștii din cele două țări pentru sporirea eficienței cercetării științifice și tehnologice din România și Uniunea Sovietică.

* * *



Pe platforma Combinatului chimic din Rîmnicu-Vîlcea

Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la obiective ale industrei chimice din județele Argeș și Vîlcea

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, a făcut, la 17 septembrie 1976, o vizită de lucru în județele Argeș și Vîlcea.

Împreună cu secretarul general al partidului s-au aflat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Gheorghe Oprea, Teodor Coman și Ion Ursu.

Venind din nou în mijlocul locuitorilor de pe meleagurile argeșene și vîlcene, tovarășul Nicolae Ceaușescu a analizat la fața locului, împreună cu cadre de conducere din ministere, cu reprezentanții organelor locale de partid și de stat, probleme referitoare la dezvoltarea și modernizarea unor obiective economice existente, la deschiderea lucrărilor pe noi șantiere, în ramuri importante ale economiei naționale, printre care și în industria chimică.

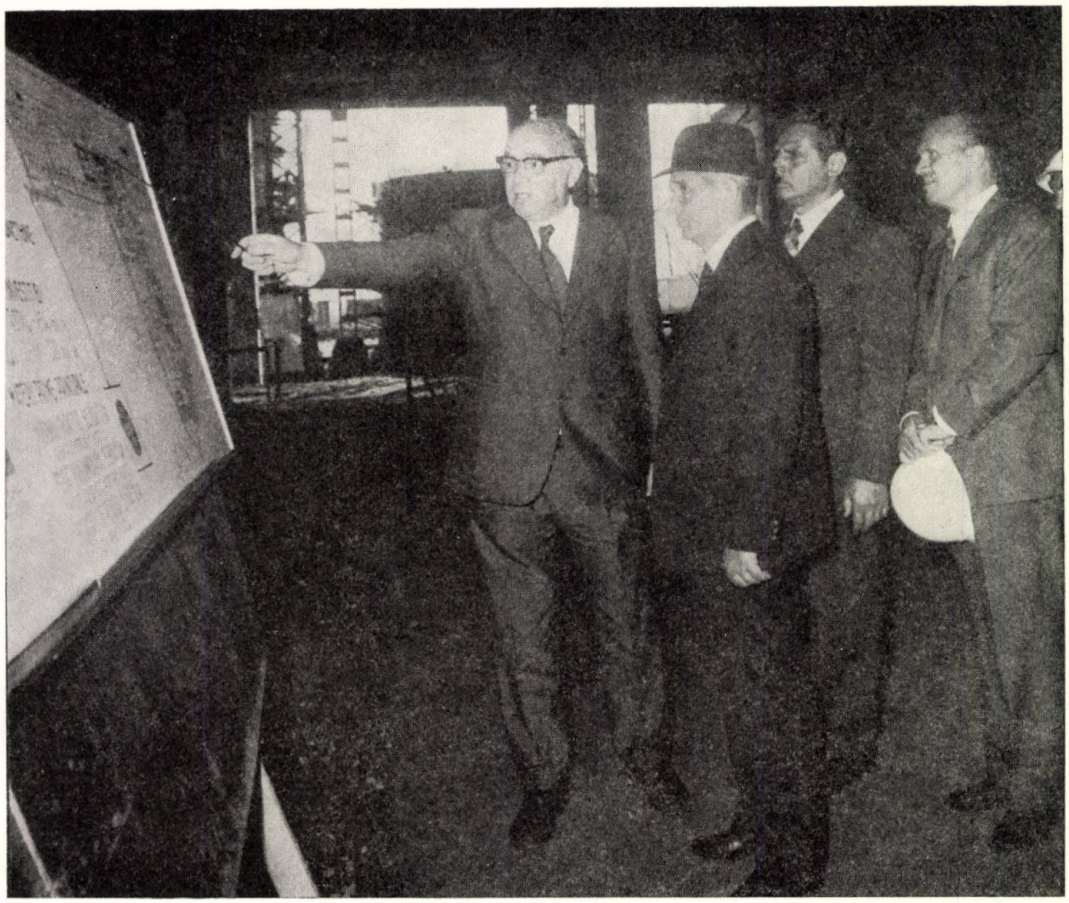
La Cîmpulung, pe un teren neproductiv, urmează să se construiască, într-o primă etapă, o fabrică din cadrul Uzinei de fibre și fire chimice, unitate care va folosi ca materie primă produse ale Combinatului petrochimic-Pitești.

Verificînd pe teren schițele de amplasament, secretarul general al partidului a analizat principalele probleme de natură economică și socială pe care le ridică realizarea acestui important obiectiv cu ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, cu specialiștii centralei de resort de la Săvinești și reprezentanții organelor locale. Reținînd cu interes faptul că proiectele prevăd un grad ridicat de ocupare a terenului, cu o densitate corespunzătoare de construcții, care se vor ridica pe două sau chiar trei niveluri, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut, totodată, specialiștilor să aibă în vedere realizarea unor hale ușoare, ieftine, să se evite supradimensionarea acestora. În același timp, a recomandat specialiștilor să grăbească finalizarea proiectelor și începerea lucrărilor, în așa fel încît noua unitate să fie pusă în funcțiune cît mai curînd.

De la Cîmpulung, secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți oaspeți s-au îndreptat, la bordul elicopterelor, spre Curtea-de-Argeș.

După întreprinderea de porțelan, a fost vizitat aici, șantierul unui nou obiectiv industrial — întreprinderea «Roniprot», ce urmează a produce furaje proteice din derivate petrochimice. Ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, a prezentat stadiul lucrărilor la această modernă unitate, care se realizează în cadrul colaborării economice româno-japoneze. În fața planurilor viitoarei întreprinderi au fost examinate probleme privind construcția halelor, tehnologiile de fabricație. Specialiștii au

informat, între altele, că, după intrarea în funcțiune, unitatea va livra anual 60 000 tone de furaje proteice realizate din parafină, fosfat monoamoniacal și hidroxid de potasiu de proveniență autohtonă. S-a menționat, de asemenea, că prin această unitate România se înscrie printre primele țări din lume care realizează furaje proteice din materii prime petrochimice.



În timpul vizitei pe șantierul întreprinderii „Roniprot"

Secretarul general al partidului a indicat să se acorde mai multă atenție colaborării dintre realizatorii construcțiilor industriale și specialiștii care lucrează la elaborarea tehnologiilor, în vederea îmbunătățirii proiectelor. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat, totodată, să se ia toate măsurile pentru reducerea consumului de oțel-beton încă de la proiectare, pentru perfecționarea colaborării între unitățile care participă la construirea acestui obiectiv, pentru respectarea termenului de punere în funcțiune stabilit prin plan.

Conducerea șantierului a asigurat pe secretarul general al partidului că va face totul pentru a da în funcțiune noua unitate în anul viitor, potrivit graficelor de execuție.

În după-amiaza aceleiași zile, tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, cu tovarășii Gheorghe Oprea, Teodor Coman, Ion Ursu, a continuat, în județul Vîlcea, vizita de lucru.

Sosirea tovarășului Nicolae Ceaușescu pe platforma Combinatului chimic din Rîmnicu-Vîlcea a prilejuit o vibrantă manifestare de dragoste și entuziasm față de partid, față de secretarul său general.

Unitate reprezentativă pentru dezvoltarea în ritm susținut a întregului județ, Combinatul chimic-Rîmnicu-Vîlcea se află într-un amplu proces de modernizare și de creștere, oglindit, printre altele, și de faptul că în 1980 nivelul producției sale va fi de 2,7 ori mai mare decît la sfîrșitul cincinalului trecut, în condițiile ridicării continue a nivelului calitativ și diversificării producției. În acest fel, industria chimică a județului va progresa considerabil, ponderea sa în economia vîlceană reprezentînd 50%. De curînd, aici a intrat în circuitul productiv o nouă unitate — Întreprinderea de utilaj chimic și forjă — materializare a indicațiilor și recomandărilor făcute de secretarul general al partidului cu prilejul precedentei vizite pe această platformă chimică.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat o sporire a preocupărilor pentru punerea în funcțiune a tuturor obiectivelor la termenele planificate, discuțiile relevînd, totodată, existența unor importante rezerve care pot și trebuie să accelereze ritmul edificării economice din județ.

La plecare, pe platforma marelui combinat chimic din Rîmnicu-Vîlcea a avut loc o emoționantă demonstrație a atașamentului oamenilor muncii față de partid, față de secretarul său general — expresie elocventă a hotărîrii de a traduce în viață sarcinile mobilizatoare ce le revin în acest cincinal.

* * *

VIORICA BOJAN
GEORGETA POPESCU

Fenomene caracteristice soluțiilor neapoase de substanțe tensioactive

D.C. 661.18

Literature data concerning the properties of nonaqueous solutions of surfactants have been reviewed. The following characteristic phenomena are discussed: micelle formation and solubilization. The main factors which influence the micelle formation and solubilization, formation mechanism, as well as the solubilization mechanism have also been reviewed.

Fenomenele specifice soluțiilor neapoase de substanțe tensioactive (tenside), formarea micelelor și solubilizarea sînt dependente de proprietățile diferite ale solvenților neapoși.

În această lucrare prin solvenți neapoși se vor înțelege hidrocarburi sau solvenți ale căror proprietăți sînt similare hidrocarburilor; nu vor fi incluși acei solvenți a căror constantă dielectrică este mare sau au proprietăți hidrofile.

Principalele diferențe dintre soluțiile de tenside în mediu apos și neapos se datoresc faptului că, spre deosebire de apă, în care datorită constantei dielectrice mari electroliții coloidali se pot disocia, în solvenți organici nepolari (constantă dielectrică mică) nu are loc disocierea. În solvenții nepolari moleculele de tenside ionice pot fi considerate perechi de ioni, și nu ioni separați. Uneori, moleculele pot fi ionice, dar nu disociate.

O caracteristică a moleculelor de apă o constituie tendința lor de a forma legături de hidrogen, de unde rezultă forțe de coeziune puternice, ce formează în jurul micelelor așa-zisa structură de iceberg.

În cazul soluțiilor apoase de tenside, tensiunea superficială și interfacială scad cu creșterea concentrației tensidei, datorită orientării moleculelor la interfață. În mediu nepolar, fenomenele superficiale sînt aproape inexistente, deoarece forțele de interacțiune dintre moleculele de tenside sînt, în general, mai puternice sau egale cu forțele de interacțiune dintre moleculele de solvent.

Celelalte caracteristici ale soluțiilor de tenside, ca: formarea micelelor, solubilizarea, se întîlnesc și în medii nepolare, motiv pentru care modul de abordare a diverselor fenomene caracteristice este același în ambele medii.

I. Formarea micelelor

Formarea micelelor de substanțe superficial active în medii neapoase a fost confirmată de o serie de rezultate experimentale. În mediu nepolar, micelele de tenside au o structură inversată față de micelele în mediu polar. Interiorul micelelor este format dintr-un nucleu puternic polar, alcătuit din partea hidrofilă, înconjurat de partea oleofilă — hidrocarbonată — a moleculei de tensidă. Acest nucleu puternic polar sau ionic este o caracteristică a micelelor de tenside în mediu nepolar și constituie punctul de plecare al teoriei Shinoda [1] privitoare la factorii care determină procesul de micelizare din punctul de vedere al interacțiunii acid—bază.

1. *Factori care determină procesul de micelizare*

Se consideră că factorii principali care determină formarea micelelor în mediu neapos sînt forțele de interacțiune dintre moleculele de tenside, forțele de interacțiune dintre moleculele de tensidă și solvent, precum și factori de ordin steric [2, 3, 4].

Formarea micelelor în solvenți neapoși rezultă din întrepătrunderea unei varietăți largi de forțe intermoleculare, datorită faptului că moleculele care se agregă au atît grupe polare, cît și nepolare. Vor exista diferite interacțiuni între grupările polare, precum și interacțiuni nepolare cu solventul.

Deoarece majoritatea tensidelor ce formează micele în mediu neapos conțin cationi și anioni anorganici, interacțiunile polare, conform teoriei Fowkes [2], pot fi clasificate în funcție de tendința acestor ioni de a fi donori sau acceptori de electroni sau în funcție de interacțiunile prin polarizare.

Teoria lui Fowkes se bazează pe clasificarea după Pearson [5] a acizilor Lewis (acceptori de electroni) și a bazelor Lewis (donori de electroni) în tari (cu o polarizabilitate mică) și slabi (cu o polarizabilitate mare). De asemenea, a stabilit regula că acizii tari se asociază, de preferință, cu bazele tari, iar acizii slabi cu bazele slabe. Această regulă poate duce la o nouă concepție asupra mărimii interacțiunilor polar—polar și polar—nepolar. Pe baza acestei clasificări a constituenților grupelor polare din molecula de tensidă se pot înțelege efectele pe care le au diferiții anioni, cationi, solvenți, aditivi polari sau solubilizați asupra formării micelelor în medii neapoase. Astfel, în cazul săpunurilor și sărurilor cu lanț lung hidrocarbonat, grupele polare includ atît cationi, cît

și anioni, ambii contribuind la întregul ansamblu de interacțiuni.

De exemplu, în cazul sulfonaților, gruparea SO_3^{-2} este o bază slabă și nici un cation nu va interacționa puternic cu acest anion. Prezența apei (o bază mai tare), care interacționează cu cationii tari, ca Na^+ și Ca^{2+}, are ca efect formarea micelelor mari de sulfonați.

În cazul săpunurilor cu metale alcaline, anionul carboxilic este o bază tare care interacționează puternic cationii (acizi Lewis tari), formîndu-se micele mari. Dacă în soluție există și apă (o bază mai tare) va slăbi interacțiunea dintre gruparea carboxilică și ionii metalelor alcaline, ceea ce determină scăderea mărimii micelelor.

În cazul săpunurilor cu metale grele, cationii sînt acizi Lewis slabi și nu vor interacționa tot atît de puternic cu anionul carboxilic ca în cazul precedent, rezultînd o tendință mult mai mică de a forma micele (micelele sînt mici și apar la concentrații mari). De asemenea, dacă solventul prezintă legături de hidrogen (de exemplu cloroform) nu se vor forma micele, deoarece solventul (acid Lewis puternic) va interacționa cu gruparea carboxilică.

Pe baza acestor clasificări se pot discuta atît interacțiunile dintre moleculele de tensidă, cît și dintre moleculele de tensidă și solvent.

2. *Forma și mărimea micelelor*

Forma și mărimea micelelor de tenside în medii neapoase a constituit subiectul a numeroase lucrări. Astfel, s-au efectuat studii pe soluții neapoase de dialchilsulfosuccinați [5, 6], dinonilnaftalensulfonați [7, 8, 9], sulfonați de petrol și trimetilpentilbenzensulfonați [4].

În general se consideră că micelele au formă sferică sau elipsoidală. Kitahara [2] consideră că micelele au formă sferică atunci cînd numărul de molecule din care este alcătuită micela este mic și au formă elipsoidală cînd numărul de molecule este mare.

Într-o lucrare relativ recentă [10], Peri propune două configurații pentru micelele de aerosol OT (di-2-etilhexilsulfosuccinat de sodiu) în diferiți solvenți hidrocarbonați, care conțin același număr de molecule (fig. 1).

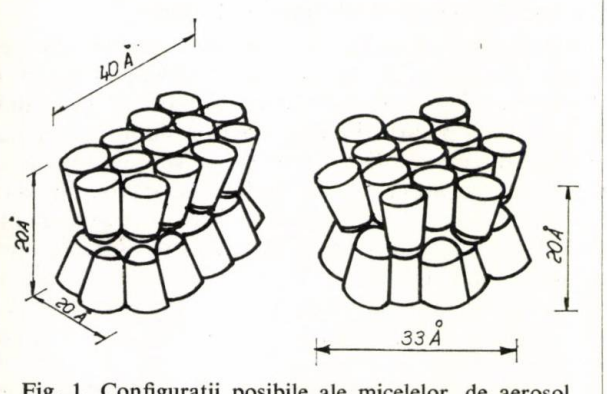


Fig. 1. Configurații posibile ale micelelor de aerosol OT în soluții neapoase.

S-a efectuat o serie de studii în care s-au determinat numărul de agregare și greutatea micelară în solvenți neapoși în diferite condiții.

Dacă se presupune că formarea micelelor începe la o anumită concentrație, numită concentrație critică micelară *(ccm)*, și că micelele sînt monodisperse, numărul de agregare aparent Z se poate exprima prin ecuația:

$$Z = \frac{c}{\left(c_1 + \frac{c - c_1}{\lambda}\right)} \tag{1}$$

sau

$$c - \frac{\lambda c}{z} + (\lambda - 1)\, c_1 = 0 \tag{1'}$$

unde:

- c este concentrația totală a tensidei (în unități monomerice);
- c_1 — concentrația critică micelară;
- λ — numărul de agregare real al micelelor monodisperse.

Din valorile lui c și Z determinate experimental se pot determina valorile lui λ și c_1 aplicînd regula celor mai mici pătrate. De asemenea, rearanjînd ecuația (1) se poate obține o ecuație de tipul izotermei Langmuir:

$$Z = \frac{abc}{1 + ac} \tag{2}$$

unde:

$$a = \frac{1}{c_1(\lambda - 1)} \qquad \text{și} \qquad b = \lambda$$

Dacă datele experimentale se trasează într-o diagramă $\frac{1}{Z}$ în funcție de $\frac{1}{c}$ se obține o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine se determină λ și c_1.

Pentru determinarea numerelor de agregare s-au folosit diferite metode, printre care: crioscopică [11, 12], a presiunii de vapori [10—14], difuziunii luminii [15], viscozității [15], ultracentrifugării [6].

Forma și mărimea micelelor sînt influențate de natura solventului. În solvenți cu polaritate mică, alchildinonilnaftalensulfonații [12] formează micele din ce în ce mai mici, pe măsură ce parametrii de solubilitate ai solventului cresc. Rezultate similare au obținut Kitahara și colaboratorii [6, 15] pentru micelele de Aerosol OT în benzen și ciclohexan, precum și pentru o serie de tenside ionice în solvenți nepolari cu diferite valori ale parametrilor de solubilitate.

Un studiu mai amplu efectuat de Peri [10] pe soluții de aerosol OT și TR într-o serie de solvenți neapoși atît polari, cît și nepolari arată că nu se poate trage nici o concluzie în legătură cu relația dintre mărimea micelelor și parametrii de solubilitate ai solvenților. Astfel, cea mai mică greutate micelară a aerosol OT se observă în cazul solventului cu parametrul de solubilitate cel mai mare (10, 2), în schimb în seria nonan, decan, hexadecan în care parametrii de solubilitate cresc de la 7,6 la 8,0, se

mărește și greutatea micelară de la 12 000 la 12 900. Se pare că ar exista o corelație mai bună între volumul molar al solventului și greutatea micelară, și anume aceasta scade cu scăderea volumului molal al solventului. Scăderea este mai puternică pentru solvenții cu volum molal mai mic.

Un alt factor de care depinde mărimea micelelor este structura tensidei care se agregă. În cîteva lucrări relativ recente [15, 16] s-a studiat variația mărimii micelelor în funcție de structura tensidei anionice, cationice și neionice. S-a urmărit variația numărului de agregare al micelelor în funcție de lungimea lanțului alchilic pentru tensidele ionice (dialchilsulfosuccinați și halogenuri de dialchildimetilamoniu) și s-a constatat că numărul de agregare scade la început brusc cu creșterea numărului atomilor de carbon, după care această scădere este mai lentă. Se constată, de asemenea, că pentru micelele halogenurilor de dialchildimetilamoniu numărul de agregare scade în ordinea: clorură, bromură, iodură.

S-a emis ipoteza că pentru tensidele cu lanț alchilic scurt forțele de atracție dintre capetele polare ale moleculelor de tensidă întrec forțele de dispersie dintre lanțurile hidrocarbonate.

Cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanț forțele de dispersie devin din ce în ce mai puternice, întrecînd chiar forțele de atracție dintre capetele polare ale moleculelor de tensidă.

În cazul tensidelor neionice, și anume esterii sorbitolului cu acizii grași, se constată că numărul de agregare crește cu creșterea lungimii lanțului alchilic. Același rezultat a obținut R e e r i n k [13] în cazul unor benzensulfonați de sodiu și de potasiu.

Recent [17], s-a studiat efectul contraionilor asupra formării micelelor prin determinarea *ccm* a acetatului, propionatului, butiratului, caprilatului și lauratului de dodecilamoniu în benzen. S-a constatat că *ccm* crește cu creșterea numărului atomilor de carbon din radicalul acid. S-au comparat [14] valorile numerelor de agregare pentru anumite tenside anionice, cationice și neionice în aceiași solvenți și avînd același lanț alchilic și s-a constatat că variază în ordinea: anionic $\gg$ cationic $>$ neionic.

3. *Mecanismul formării micelelor*

Nu s-a stabilit încă o teorie unică asupra formării micelelor în mediu neapos. Există o serie de lucrări care aplică modelul separării de faze [16, 18—21], iar altele, modelul acțiunii maselor [22—25].

a. *Modelul separării de faze*

Acesta presupune că la micelizare are loc o separare de faze, care începe la o anumită concentrație, *ccm* și care se consideră că este concentrația de saturație a moleculelor de tensidă neagregate.

Din măsurători ale solubilității și scăderii presiunii de vapori [16] a unor soluții de tenside neionice în benzen s-au trasat diagramele de faze similare celei trasate de S h i n o d a [3] pentru o soluție apoasă de dodecilsulfat de sodiu.

În figura 2 sînt prezentate diagramele de faze pentru monoesterii glicerinei cu acidul miristic și palmitic [16]. Curba *BOA* reprezintă solubilitatea,

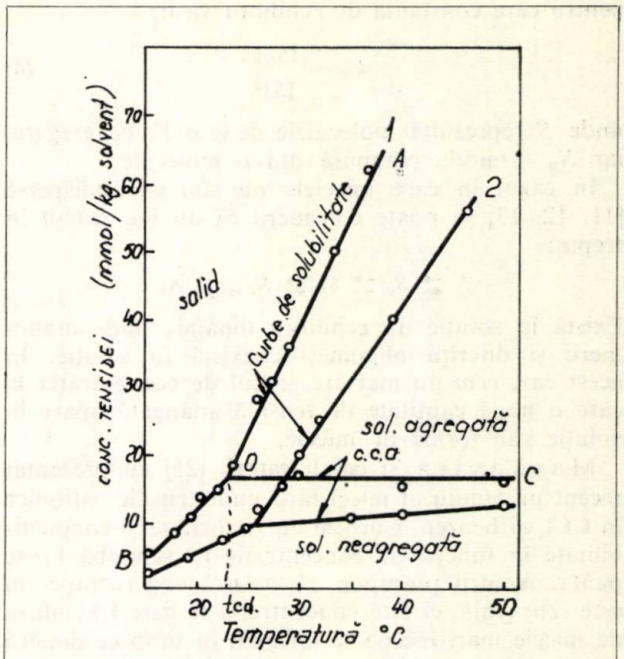


Fig. 2. Diagrame de faze ale α-monogliceridelor: *1* — esterii acidului miristic în benzen; *2* — esterii acidului palmitic în benzen.

iar *OC* variația *ccm* cu temperatura. Cele două curbe delimitează trei regiuni în care există cele trei faze: soluția cu tensidă solidă, cea cu tensida în stare agregată și cea cu tensida neagregată. Această diagramă arată condițiile de echilibru dintre cele trei faze.

Curba solubilității își schimbă brusc panta la o anumită temperatură critică de dizolvare *(tcd)*. Sub *tcd* tensida solidă hidratată este în echilibru cu soluția moleculară neagregată. La temperaturi mai mari decît *tcd* are loc formarea micelelor; tensida solidă trece în stare lichidă după care se desface în agregate. Temperatura critică de dizolvare s-a definit drept punctul de topire al solidului hidratat.

Alți autori [20, 21] au considerat că în procesul de micelizare în mediu neapos, privit ca o separare de faze, are loc inițial procesul de formare a unor nuclee micelare (nucleație). Această idee a fost emisă pentru explicarea curbelor de conductibilitate obținute pentru soluțiile de aerosol OT și aerosol OY (di-2-pentilsulfosuccinat de sodiu) în benzen.

b. *Modelul acțiunii maselor*

Al doilea mod de abordare a micelizării este acela de a considera că micelele și moleculele de tensidă neagregate se găsesc într-un echilibru de asociație—disociație, căruia i se aplică legea acțiunii maselor. În acest caz concentrația critică micelară reprezintă domeniul de concentrații în care orice nouă cantitate de tensidă adăugată apare în soluție sub formă de micele.

Modelul acțiunii maselor poate fi aplicat în două moduri, după cum micelele sînt considerate monodisperse sau polidisperse. În primul caz se poate scrie echilibrul:

$$nS \rightleftarrows S_n \qquad (3)$$

pentru care constanta de echilibru va fi:

$$k_n = \frac{[S_n]}{[S]^n} \qquad (4)$$

unde S reprezintă moleculele de tensidă neagregate, iar S_n — micela compusă din n molecule.

În cazul în care micelele nu sînt monodisperse [11, 12, 13] se poate considera că au loc reacţii în trepte:

$$S \rightleftarrows S_2 \rightleftarrows S_3 \rightleftarrows S_{n-1} \rightleftarrows S_n$$

Există în soluţie un echilibru dinamic unde monomerii şi diferiţii oligomeri coexistă în soluţie. În acest caz, *ccm* nu mai are sensul de concentraţia la care o nouă cantitate de tensidă adăugată apare în soluţie sub formă de micele.

Markovitz şi colaboratorii [25] au prezentat recent un studiu al micelizării unor tenside cationice în CCl_4 şi benzen. Curbele de viscozitate şi conductibilitate în funcţie de concentraţie îşi schimbă brusc panta. Autorii presupun că această concentraţie nu este *ccm* reală, ci este concentraţia la care fracţiunea de micele mari începe să crească, în timp ce dimerii şi trimerii scad. Un argument în favoarea presupunerii că micelizarea are loc în trepte îl constituie valorile căldurilor de micelizare care variază între 1,6 şi 2,5 (valori pozitive). Aceste valori sînt mult prea mici pentru a putea considera micelizarea ca un rezultat al interacţiunii mai multor molecule puternic polare într-un mediu nepolar. Ordinul de mărime al căldurii de micelizare corespunde formării sau distrugerii unei singure legături dipol — dipol.

De menţionat faptul că s-au obţinut şi valori negative pentru căldurile de micelizare ale unor tenside cationice în solvenţi organici [2, 18].

Recent [25], s-au determinat mărimile termodinamice standard la micelizarea tensidelor neionice (monoesterii glicerinei cu diferiţi acizi graşi) în benzen. Pe baza valorilor acestor mărimi şi a variaţiei lor cu creşterea lanţului alchilic s-a emis ipoteza că micelizarea începe cu un proces de desolvatare a moleculelor de benzen din jurul moleculelor de tensidă (efect entropic), urmat apoi de interacţiunea dintre moleculele de tensidă (efect entalpic).

II. Solubilizarea

Într-un sistem format din cel puţin trei componenţi, dintre care un solvent, un coloid de asociaţie şi un component insolubil, acesta din urmă poate fi adus în soluţie datorită solubilizării. Prin urmare, prin procesul de solubilizare trebuie înţeleasă încorporarea în sau pe micelă a componentului greu solubil în solvent. Solubilizarea poate duce la o marcantă creştere a solubilităţii, datorită prezenţei coloidului de asociaţie.

După cum s-a mai arătat, în mediu nepolar moleculele de tensidă sînt orientate cu partea polară în interiorul micelei. Datorită acestui fapt, micelele pot solubiliza în interiorul lor substanţe polare atît insolubile în solventul hidrocarbonat, cît şi solubile în solventul organic.

Solubilizarea diferiţilor compuşi şi, în special, a apei în soluţii neapoase de tenside prezintă o importanţă deosebită nu numai din punct de vedere ştiinţific, dar şi practic, aplicîndu-se în domeniul detergenţei (spălarea uscată), al medicamentelor, al pesticidelor şi al petrolului.

În continuare se va discuta fenomenul solubilizării în medii neapoase prin prisma solubilizării apei.

1. *Mecanismul solubilizării*

S-a încercat să se stabilească mecanismul solubilizării apei din valorile mărimilor termodinamice şi variaţia acestora în funcţie de diferiţi parametri. Aceste valori s-au obţinut din măsurători ale presiunii de vapori a apei solubilizate, precum şi din măsurători RMN ale protonilor apei solubilizate [26, 27].

Pentru determinări ale presiunii de vapori, Kitahara şi colaboratorii [26] au folosit un aparat tip Brady simplificat, care mai tîrziu [27] a fost îmbunătăţit. S-au făcut determinări pe soluţii neapoase de tenside anionice (dietilhexilsulfosuccinat de Na, Ca, Al), cationice [27], (urmărindu-se în ambele cazuri influenţa contraionilor) şi neionice (nonilfenoletoxilat cu diferite grade de etoxilare) [26]. S-a constatat că, în toate cazurile, presiunea de vapori a apei în regiunea de deasupra soluţiei de tensidă creşte pe măsură ce se adaugă apă pînă la valoarea de saturaţie, cînd presiunea de vapori a apei solubilizate egalează presiunea de vapori a apei pure la temperatura respectivă. Cantitatea de apă solubilizată, corespunzătoare valorii de saturaţie, este cantitatea maximă de apă solubilizată (s_0) la temperatura respectivă.

S-au efectuat determinări la diferite temperaturi, astfel încît s-au putut calcula căldurile de solubilizare. Se constată pentru toate cazurile că pe măsură ce gradul de solubilizare creşte căldurile de solubilizare tind către valoarea căldurii de vaporizare a apei. În cazul tensidelor ionice, căldurile de solubilizare scad, iar în cazul celor neionice cresc pe măsură ce gradul de solubilizare creşte, tinzînd către aceeaşi valoare de 10,5 kcal/mol (căldura de vaporizare a apei).

De asemenea, s-a constatat că pentru acelaşi grad de solubilizare căldurile de solubilizare pentru tensidele anionice variază în ordinea: sare Al > sare Ca > sare Na, iar pentru tensidele cationice: clorură > bromură > iodură.

S-a tras concluzia că moleculele de apă solubilizează în partea interioară a micelelor datorită interacţiunii între moleculele de apă şi contraionii respectivi, prin forţe ion-dipol sau datorită faptului că apa este coordinată de către ion.

La început cantitatea de apă solubilizată este atît de puternic legată, încît volumul specific aparent al acesteia este cu 10% mai mic decît cel pentru apa obişnuită.

Măsurătorile RMN au condus la aceleaşi concluzii. Astfel, s-a emis ideia că apa este iniţial polarizată de contraioni, iar apoi moleculele de tensidă se hidratează prin forţe ion — dipol sau forţe de coordinaţie. Pe măsură ce cantitatea de apă solubilizată creşte, efectul contraionului scade. Această explicaţie este în concordanţă cu rezultatele experimentale obţinute la solubilizarea în soluţii neapoase de tenside anionice.

În cazul tensidelor cationice apare o contradicţie. Acest mecanism ar trebui să fie în concordanţă cu

numărul de hidratare sau liotrop al ionilor de halogen. Numărul liotrop al ionilor de halogeni este mult mai mic decît al cationilor, în schimb valorile lui s_0 (solubilizarea maximă) pentru solubilizarea în soluţii de tenside cationice sînt comparabile cu cele de tenside anionice. Mai mult, numărul liotrop pentru ionii de halogen variază în ordinea I^-, Br^- Cl^-, iar valorile lui s_0 sînt în ordine inversă. Pentru a rezolva această contradicţie Kitahara şi colaboratorii [2] au considerat că au loc interacţiuni de tip acid—bază, interacţiuni propuse de Shinoda [1]. S-a arătat de asemenea că pentru explicarea rezultatelor experimentale trebuie luate în consideraţie ambele tipuri de interacţiuni: ion—dipol şi acid—bază.

În cazul solubilizării apei în soluţii de tenside neionice se constată (după cum s-a mai arătat) că entalpia de solubilizare creşte cu creşterea gradului de solubilizare. De asemenea, valorile entalpiilor de solubilizare pentru acelaşi grad de solubilizare sînt mult mai mici în comparaţie cu valorile pentru tensidele ionice.

În cazul tensidelor forţele de interacţiune dintre moleculele de apă şi părţile polare ale moleculelor de tenside (oxigenul lanţului etilenoxidic) sînt mult mai slabe decît interacţiunile ion—dipol (în cazul solubilizării apei în soluţii de tenside ionice), din care cauză valorile entalpiilor de solubilizare sînt mai mici.

Creşterea lui ΔH_s cu creşterea gradului de solubilizare se explică prin faptul că legătura de hidrogen slabă dintre oxigenul etilenoxidic şi molecula de apă, în stadiul iniţial al solubilizării, este înlocuită cu legături puternice de hidrogen dintre moleculele de apă solubilizate. În final, atît în cazul soluţiilor de tenside ionice, cît şi neionice vor exista legături de hidrogen între moleculele de apă care corespund căldurii de vaporizare a apei.

Principalii factori care influenţează procesul de solubilizare sînt: temperatura, structura tensidei şi natura solvenţilor.

III. Concluzii

Studiul fenomenelor caracteristice soluţiilor neapoase de tenside, al mecanismelor şi al factorilor care influenţează aceste fenomene are o deosebită importanţă, deoarece pe aceste proprietăţi se bazează întrebuinţările multiple ale soluţiilor neapoase de substanţe superficial active. Principalele domenii de întrebuinţare a acestor soluţii sînt: detergenţa (spălarea uscată), lubrifierea, extracţia secundară şi terţiară a ţiţeiului (microemulsii cu fază externă hidrocarbonată), industria de cosmetică şi medicamente.

Bibliografie

1. Shinoda, K., Solvent Properties of Solutions, p. 65-112, Londra, 1964.
2. Kitahara, A., Cationic Surfactants, Ed. E. Yungermann 1969. p. 289.
3. Shinoda, K., Coloidal Surfactants, New York, 1963.
4. Pearson, R. G., J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 3533.
5. Pearson, R. G., Science, 151, 1966, p. 172.
6. Kitahara, A., Kobayashi, T., Tachibana, T., J. Phys. Chem. **66**, 1962 p. 363.
7. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R. Quart. Rev. **12**, 1958, p. 265.
8. Copenhofer, D. F., Kraus, C. A., J. Am. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 4 559.
9. Winsor, P. A., Chem. Rev. **68**, 1968, p. 1.
10. Peri, J. B., J. Colloid. Interf. Sci. **29**, 1969, p. 6.
11. Ford, T. F., Kaufmann, S., Nichols, O. D. J. Phys. Chem. **70**, 1966, p. 3 726.
12. Little, C. R., Singleterry, C. R., J. Phys. Chem. **68**, 1964, p. 3 453.
13. Reerink, H., J. Colloid. Sci. **20**, 1965 p. 217.
14. Fowkes, F. M., J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 1 843.
15. K. Kon.-No, Kitahara, A., J. Colloid. Interf. Sci., **35**, 1971, p. 636.
16. K. Kon-No, Jin-No T., Kitahara, A. J. Colloid. Interf. Sci., **49**, 1974, p. 383.
17. Muto, S., Shimazaki Y., Megura K., J. Colloid. Interf. Sci., **49**, 1974, p. 173.
18. Kitahara, A., Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 1958, p. 288.
19. Kitahara, A., Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 1955. 234.
20. Eicke, E. H., Christen, H., J. Colloid. Interf. Sci, **48**, 1974, p. 284.
21. Hall, D. G., Trans. Farad. Soc., **66**, 1970, p. 1 351.
22. Kereteş, A., Gutmann, H., Levi, O., Markovitz, G. V., A IV-a Conf. Intern. de Tenside-Zürich, 1972.
23. Debye, P., Hall, H., J. Colloid. Sci., **17**, 1962, p. 220.
24. Pilpel, N., Trans. Farad. Soc., **57**, 1974, p. 1 426.
25. Markovitz, G. Y., Levi, O., Kereteş, A. S., J. Colloid. Interf. Sci., **47**, 1974, p. 424.
26. Kitahara, A., Kon-No, K., J. Colloid. Interf. Sci., **29**, 1969, p. 1.
27. Kitahara, A., Watanabe, K., Kon-No, K., Ishikawa T., J. Colloid. Interf. Sci., **29**, 1969, p. 48.

brevet

PROCEDEU DE CURĂŢIRE A INSTALAŢIILOR DIN OŢEL CARBON

BREVET R.S.R. NR. 60065

Invenţia se referă la un procedeu de curăţire a instalaţiilor din oţel carbon, în vederea decapării (îndepărtarea ţunderului) şi a dezincrustării, folosind acid azotic diluat şi un amestec fizic de inhibitori.

Soluţia de acid azotic are concentraţia de 5—10%, iar amestecul de inhibitori este format din 15 g/l uree şi 2 g/l tiouree. Procesul de dezincrustare se execută la temperatura de 25°C timp de 5 ore.

Procedeul descris prezintă avantajul că suprafaţa metalică, după decapare şi spălare, prezintă proprietăţile unei suprafeţe metalice pasivate de oţel inoxidabil, respectiv nu se corodează în atmosferă şi nici în soluţie apoasă ce conţine CO_2 şi NH_3, la temperatura de 25°C.

Dosar nr.: 72774
Data înregistrării: 10.11.1972
Data publicării: 30.03. 1976
Autor:
Chim. Sebastian-Vasile Apostolache

Int. cl.: C 23 G 1/08
Cl.: 48 d^2, 1/08
Titular:
Combinatul de îngrăşăminte chimice-Tîrgu Mureş.

▲ ▲ ▲

CAROL CĂLIN
ŞERBAN SAIDAC
CATERINA STOENESCU

Unele probleme privind înălbitorii optici derivaţi de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic

D.C. 661.433

The paper briefly presents the stilbenic fluorescent brightening agents from the viewpoint of structure, properties and applications. Further the analysing criteria of these products are shown according to both their properties and their application efficiency. Together with this problem, there are also discussed the ways of expressing the degree of whiteness, as well as the apparatus actually used. The authors present also some new experimental data of their own. By way of conclusion the paper presents the Romanian fluorescent brightening agents, derived from the 4,4'—diaminostilben 2,2'—disulfonic acid.

Dintotdeauna a existat preocuparea pentru textilişti şi producătorii de hîrtie de a realiza un alb superior, cît mai curat şi mai luminos. Chimia modernă a stabilit prin studii teoretice confirmate practic că cele mai bune rezultate se obţin cînd albirea chimică a suportului este însoţită şi de o înălbire optică. Dintre produsele cunoscute ca înălbitori optici cei mai utilizaţi sînt înălbitorii optici stilbenici.

1. Importanţa economică a înălbitorilor optici derivaţi de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic

Consumul înălbitorilor optici atinge anual cu 100—150 mil. $ circa 10% din valoarea totală a coloranţilor desfăcuţi pe piaţa mondială. S-a apreciat că în anul 1973 s-au consumat 35 000 t înălbitori optici, adică circa 21 000 t substanţă activă prezentă în 4 000 mărci comerciale, care de fapt se referă la circa 50 indivizi chimici.

Înălbitorii optici cuprind o serie de produşi cu structuri chimice diferite, conţinînd cicluri aromatice, heteroaromatice şi, ca oricare colorant, un sistem de electroni π conjugaţi.

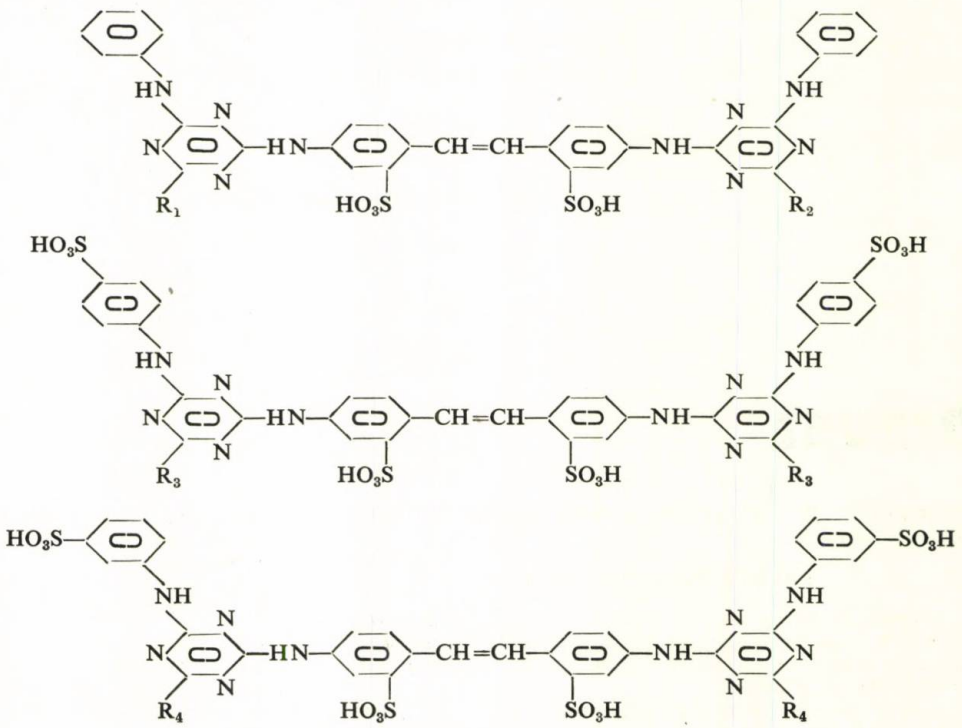
Caracteristic pentru aceste produse nu este un element structural anumit, ci proprietatea de a transforma cu bune randamente lumina ultravioletă absorbită în lumină vizibilă. Această transformare îmbogăţeşte lumina remisă tocmai la lungimile de undă de 430 — 435 nm şi acoperă astfel nuanţa gălbuie a suporturilor textile sau de hîrtie albită numai chimic, rezultînd un alb mai strălucitor [1].

Dintre produsele folosite în scopul menţionat, derivaţii acidului 4,4'-bis-triazinilaminostilben-2,2'-disulfonic (TAS-DS) au o importanţă deosebită.

Răspîndirea derivaţilor TAS-DS poate fi apreciată din tabelul 1 [2].

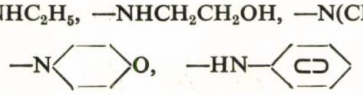
Derivaţii TAS-DS sînt destinaţi, îndeosebi, înălbirii optice a fibrelor celulozice; structura fundamentală a acestor produse este redată de următoarele formule generale:

Aceste produse au căpătat o largă răspîndire din cauza eficacităţii lor şi a faptului că materiile prime sînt simple şi uşor accesibile, ca, de exemplu: clorura de cianuril, acidul 4-4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, aminele aromatice şi alifatice, utilizate pe scară mare în industria de



unde:

$R_{1,2,3,4} = -OCH_3, -NHCH_3, -NHC_2H_5, -NHCH_2CH_2OH, -N(CH_3)CH_2CH_2OH, -N(CH_2CH_2OH)_2,$



Tabelul 1

Domeniul de aplicare a înălbitorilor optici în industria de:	Consumul de înălbitori în sectorul industrial % din totalul consumat	Derivați TAS—DS	
		consumați în % din totalitatea înălbitorilor consumați de sectorul industrial	consumați în % din totalitatea înălbitorilor optici consumați
Detergenți	58	87	50
Hîrtie	25	100	25
Textile	11	33	4
Materiale plastice și fibre sintetice	6	—	—
	100	—	79

coloranți etc. Sinteza propriu-zisă este simplă, condensările pot fi executate cu o bună reproductibilitate, urmărindu-se exact parametrii reacțiilor chimice, iar produsele obținute manifestă o diversitate suficientă pentru aplicări diferite.

2. Aprecierea gradului de alb

Materialul înălbit optic se manifestă diferit în funcție de condițiile de apreciere. Efectul utilizării produselor de înălbire optică depinde de intensitatea luminii incidente a zilei sau a altei surse luminoase similare și de conținutul ei în raze ultraviolete, de gradul de alb inițial al suportului și de substanțele chimice aflate pe suport.

Aprecierea vizuală trebuie făcută în condiții standardizate, astfel încît mediul înconjurător să fie neutru, fără influențe asupra acestei aprecieri. Comparările vizuale între rezultatele obținute la încercări diferite pot fi cuantificate, între anumite limite, folosind etaloane sau scări de etaloane. Nu este indicată compararea înălbitorilor optici care dau nuanțe diferite ale albului obținut. Etaloanele folosite la măsurarea efectului de înălbire sînt construite pe baza aprecierii obiective a efectului de alb și și-au găsit o largă răspîndire în aprecierea eficacității de înălbire optică. Aprecierile vizuale privind calitatea albului sînt subiective, lipsite de precizie, îndeosebi la compararea înălbitorilor optici care dau suporturilor efecte de alb diferite ca nuanță. Observarea vizuală a efectelor de înălbire optică în lumină ultravioletă prezintă o precizie îmbunătățită, cu condiția ca produsele cercetate să fie de același tip chimic [3].

Pentru a se putea aprecia în mod obiectiv efectul înălbitorilor optici s-au introdus metode fizice care permit exprimarea prin cifre a rezultatelor obținute la încercări. Foarte răspîndită este măsurarea remisiei unei suprafețe albe cu ajutorul unui fotometru cu trei filtre. Leucometrul fabricat de întreprinderea VEB Carl Zeiss Jena conține, de exemplu, pentru transmisie trei filtre, ale căror centre de greutate se situează la 614, 522 și 459 nm.

Pentru măsurarea gradului de alb a fost, de asemenea, introdus fotometrul de remisie ELREPHO cu 3 filtre — al firmei Opton Oberkochen, care lucrează cu lampă de xenon în cazul examinării suprafețelor înălbite optic.

De exemplu, se apreciază că remisia citită pe filtrul de 459 nm exprimă rezultatul obținut ca „grad de alb". În Canada și în S.U.A. sînt folosite filtre albastre cu transmisie la 457 nm.

Această metodă poate fi aplicată pe materiale înălbite chimic sau înălbite optic cu același tip de înălbitor. Rezultatele măsurătorilor curente la leucometrul ce exprimă gradul de alb prin indicarea remisiei la filtrul albastru se pot considera eronate dacă se compară înălbitori optici care dau efecte de alb cu nuanțe diferite.

O dovadă a celor afirmate se poate observa în figura 1, unde s-a reprezentat remisia unei țesături de bumbac înălbită optic cu 0,75% Stralex MEM, remisie măsurată pentru toate lungimile de undă de la 400 la 700 nm. Măsurătorile au fost efectuate pe aparatul de măsurare obiectivă a culorii RFC_3 de la firma Opton Zeiss. Indicarea eficacității unui înălbitor optic prin măsurarea remisiei la o singură lungime de undă, care nu coincide cu punctul de maxim al curbei de remisie, duce la rezultate eronate.

Compararea diagramelor de remisie pe întregul spectru este un mijloc sigur de a diferenția calitativ înălbitorii optici. Cu cît remisia este mai mare la toate lungimile de undă, cu atît înălbitorul optic este mai eficace. Măsurătorile pot fi executate pe spectrofotometre de diferite tipuri, la care, însă, trebuie asigurată constanța compoziției luminii incidente. Eficacitatea înălbitorului optic se observă îndeosebi în zona dintre 400 și 460 nm, unde gradul procentual de remisie crește, din cauza surplusului de lumină emisă, peste 100%.

Pentru a măsura numai surplusul de remisie provocat de fluorescența înălbitorului optic, se poate folosi un ecran filtrant în drumul luminii incidente.

Pentru a urmări randamentul cuantic al unui înălbitor optic, aceste date măsurate pe aparate uzuale nu sînt însă suficient de precise [4]. Ca și la caracterizarea suprafețelor colorate, și în cazul albului curbele de remisie dau rezultate precise.

Ca în cazul oricărei culori, la caracterizarea unei suprafețe albe prin curba de remisie la diferite lungimi de undă se folosesc cu succes anumite mărimi fizice. La exprimarea culorii în coordonate tricromatice conform indicațiilor CIE (Comisia Internațională de Iluminare) sînt luați în considerație factori, ca: sensibilitatea ochiului și natura sursei de lumină [5—11].

De asemenea este utilizată reprezentarea aceloraşi valori de alb cu ajutorul luminozității, adică al componentei tricromatice Y în funcție de coordonata tricromatică x.

Pentru o serie de spălări succesive, gradul de alb a fost exprimat în mod diferit: în figura 2 a fost reprezentată variația coordonatelor tricromatice x, y, iar în figura 3, luminozitatea în funcție de coordonata tricromatică.

Efectuînd înălbiri optice în serie, aplicîndu-se concentrații crescînde de înălbitor optic, se poate diferenția un înălbitor corespunzător de un produs mai puțin indicat, la care creșterea concentrației în agent de înălbire optică pe suprafață sau în masă duce la colorarea nedorită a suportului prin acumularea pe el a substanțelor care sting fluorescența.

Reprezentări asemănătoare ale mărimilor tricromatice pentru o înălbire optică se pot realiza și prin transformarea neliniară a sistemului CIE de culoare, în sistemul de egală sensibilitate Hunter, ale cărui coordonate sînt L, a, b. Curbele

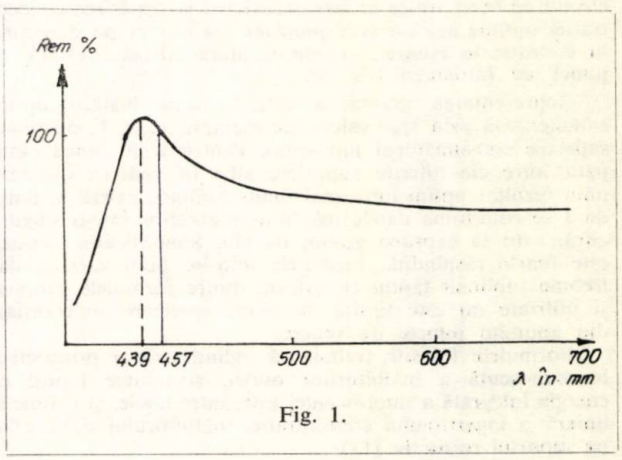


Fig. 1.

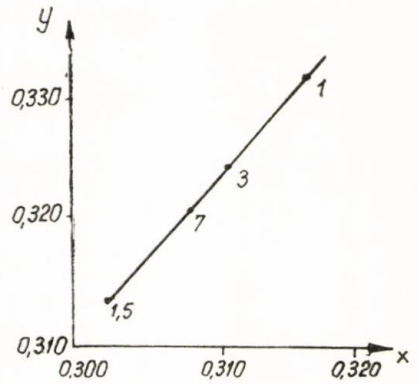


Fig. 2.

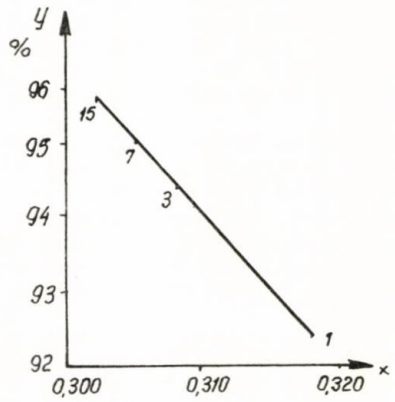


Fig. 3.

devin mai reprezentative dacă în locul valorilor absolute se folosesc diferențele ΔL, Δa și Δb [12]. Astfel, diferențierea unor detergenți din punctul de vedere al eficienței lor, apreciată ca rezultat al albirii suportului, este netă prin analizarea diagramelor respective. Probele provin de la același detergent (de tip Dero lux 1000), la care s-au introdus 2,5 kg Stralex MD/t detergent și, respectiv, 2 kg Stralex MEM/t detergent. Cele două probe reprezintă, deci, același detergent preparat cu adaos de înălbitor optic diferit.

Punctele reprezintă determinări efectuate la aparatul RFC_3 pe suporturi textile spălate cu probele respective de detergenți de 1, 3, 7 și 15 ori. Din graficul din figura 4 se observă că la creșterea numărului de spălări suportul astfel înălbit optic trece de la o tentă galbenă spre o tentă ce se localizează între axele albastru și verde ale reprezentării în coordonate Hunter (fig. 4).

Este interesant de observat că la aplicările obișnuite de înălbitori optici pe suporturi celulozice (textile sau hîrtie) efectul de înverzire ce se remarcă vizual la depășirea concentrației optime are un corespondent grafic clar pe diagrama în coordonate Hunter, și anume alura curbei prezintă un punct de întoarcere (fig. 5).

Reprezentarea grafică a calității unei înălbiri optice caracterizată prin trei valori, de exemplu x, y, Y, nu poate satisface consumatorul industrial. Pentru a se putea compara între ele diferite suprafețe albe în vederea obținerii unui rezultat optim între mai multe înălbiri, există tendința de a se comprima datele menționate anterior într-o singură cifră, care să exprime gradul de alb. Simplificarea aceasta este foarte răspîndită, formulele folosite fiind variate, dar trebuie subliniat faptul că oricare dintre formulele propuse și utilizate nu este lipsită de erori, aprecieri preferențiale din anumite puncte de vedere.

Formulele folosite trebuie să oglindească o proprietate binecunoscută a înălbitorilor optici, și anume faptul că energia integrală a fluorescenței este, între altele, și o funcție liniară a logaritmului concentrației înălbitorului optic aflat pe suportul respectiv [13].

Formula cea mai larg răspîndită este propusă de B e r g e r [14]:

$$\text{Grad de alb} = Ry + 3\,(R_z - R_x),$$

în care R_y, R_z și R_x sînt valorile de remisie citite pe un filtru fotometru cu trei filtre, de exemplu leucometrul de tip Zeiss.

Formule asemănătoare au mai fost propuse de Taube, Hunter, Stensby, Stephanson, Harison, Vaeck care duc în unele cazuri la aprecieri calitative neconcordante cu aprecierea vizuală.

Printre ultimele propuneri menționăm pe cea a lui S z t e k e [15]:

$$\text{Grad de alb B } \% = 2R_{42} + R_{46}$$

unde R_{42} și R_{46} indică valorile de măsurare a remisiei obținute pe aparatul Elrepho, pe filtrul cu maximum de transmisie la $\lambda = 422$ și 461 nm.

Prin efectuarea unei serii de înălbiri optice consecutive, echidistante din punctul de vedere al aprecierii vizuale, se obține o scară care se poate folosi la evaluarea vizuală prin comparare a gradului de alb. Astfel de scări au fost propuse și de către firma Ciba-Geigy, scări care și-au găsit ulterior o largă răspîndire. Formula care a stat la baza construirii acestei scări a fost comunicată de către G r i e s s e n [16]:

$$\text{Grad de alb}_{\text{Ciba-Geigy}} = 2Y + Px + Qy + C$$

în care: Y, x și y reprezintă valorile tricromatice respective, iar coeficienții au valorile:

$$P = -1102{,}1 \quad Q = -3060{,}3 \quad C = 1256{,}9$$

Formula trebuie să dea valori comparabile cu aprecierea vizuală.

Scara menționată poate fi executată de către fiecare consumator în parte pe o țesătură de bumbac albită chimic și apoi înălbită optic cu un înălbitor de tipul Stralex MD, în prezența unui detergent anionic. Valabilitatea unei scări executată pe material textil este de scurtă durată. Mai prac-

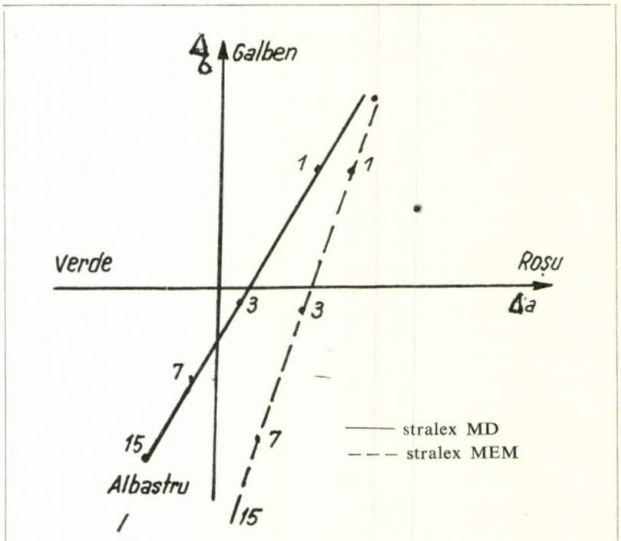


Fig. 4.

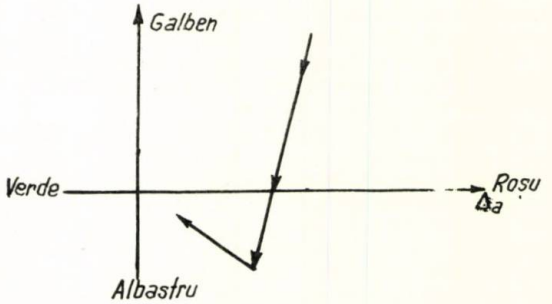


Fig. 5.

→ Sensul creșterii concentrației de înalbitor optic pe suport

tice sînt scări efectuate din material plastic, a căror înălbire optică este executată în masă, perisabilitatea acestor etaloane fiind mai mică.

3. Analiza înălbitorilor optici stilbenici

Determinarea concentrației

Determinarea concentrației unui produs comercial față de un etalon se poate efectua prin măsurarea coeficientului de extincție la lungimea de undă de 345—360 nm, unde se află localizată absorbția maximă.

Pentru produsele solubile în apă se ia drept solvent apa. Pentru produsele insolubile în apă se pot folosi, după caz, alcool etilic, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid etc.

Determinările se execută într-un spectrofotometru lucrîndu-se în cuve din cuarț. În acest scop se utilizează spectrofotometre cu două surse luminoase (pentru domeniile ultraviolet și vizibil, ale spectrului), prevăzute cu prismă monocromator. Exactitatea acestor analize variază între 0,5 și 1%. Trebuie luate măsuri privitoare la stabilitatea soluțiilor diluate, ca, de exemplu, păstrarea lor departe de iluminări directe cu surse luminoase.

La cercetarea soluțiilor diluate se pot folosi și fluorimetre, cînd se măsoară fluorescența unei soluții de înălbitor optic iluminată cu o lampă producătoare de raze ultraviolete. Relația între concentrația soluțiilor și intensitatea fluorescenței nu este liniară la diluții foarte mari sau foarte mici [17].

Metoda poate fi aplicată la urmărirea gradului de epuizare a unei soluții de înălbitor optic în timpul procesului de înălbire optică a unui suport.

Identificarea și verificarea calitativă

Cromatografia pe hîrtie și în strat subțire este o metodă introdusă pentru identificarea și verificarea calitativă a unui înălbitor optic. Informațiile obținute prin această metodă despre uniformitatea și gradul de puritate a produsului cercetat au o valoare deosebită în acest caz.

Impuritățile prezente în înălbitorul optic influențează adesea în mod negativ proprietățile acestuia; ele pot anihila fenomenul de fluorescență, și în acest fel valoarea de întrebuințare a unui produs corespunzător, cînd acesta se află în stare pură.

Probabilitatea ca două produse diferite ca structură să prezinte cromatograme identice este relativ mică; totuși, pentru a se micșora și mai mult această posibilitate se indică o repetare a analizei cromatografice folosind și alt eluent.

Pentru cromatografia în strat subțire se recomandă plăci din Kieselgel G (Merck), activat timp de o oră la 110°C.

Cantitățile de substanță depuse pe placă variază între 2,5 și 5 $g \cdot 10^{-6}$, la caracterizarea înălbitorului propriu-zis, și între 50 și 250 $g \cdot 10^{-6}$, în cazul cercetării impurităților prezente în înălbitor.

Eluenții recomandați pentru înălbitorii optici stilbenici

1)	Cloroform	55
	Alcool metilic	35
	Soluție de amoniac 17%	10
2)	Piridină	30
	Alcool butilic normal	40
	Alcool etilic	10
	Soluție de amoniac 17%	20
3)	Alcool butilic secundar	70
	Soluție de amoniac 17%	30

Pentru cromatografia pe hîrtie se recomandă utilizarea hîrtiei cromatografice speciale Schleicher Schüll 2043 Mg 1, iar ca eluent:

Acetat de normal-butil	40
Piridină	40
Apă	15

Date mai ample privind sistemele de eluenți recomandate pentru cercetarea cromatografică a înălbitorilor optici se găsesc în literatura de specialitate [18—21].

Pentru caracterizarea unui înălbitor optic se mai determină:

— solubilitatea;
— domeniul de aplicabilitate;
— domeniul optim de *p*H;
— influența temperaturii;
— stabilitatea soluțiilor de înălbitor în condițiile de utilizare;
— comportarea față de tenside.

Solubilitatea unui înălbitor optic variază în funcție de structura sa. Cei de tip stilbenic sînt în marea lor majoritate solubili în apă, solubilitatea lor variind între 10 și 75 g/l, la 98°C. Determinarea solubilității se execută conform STAS 6317-69.

Aria de aplicabilitate a unui înălbitor optic depinde de afinitatea produsului respectiv față de diversele suporturi, deci de structura sa chimică. Înălbitorii optici de tip stilbenic prezintă o afinitate marcată pentru fibra celulozică; de aceea, în industria textilă ei se utilizează la înălbirea optică a suporturilor de tip bumbac, celofibră etc. — fibre singure sau în amestec cu fibre sintetice. Acești înălbitori prezintă, de asemenea, și afinitate pentru fibra poliamidică. În general suporturile pot fi fire, țesătură sau tricotaje.

Marea afinitate a înălbitorilor optici stilbenici pentru fibra celulozică face ca aceștia să fie cei mai utilizați agenți de înălbire optică a hîrtiei în masă și pe suprafață. Utilizarea înălbitorilor optici stilbenici ca adaosuri la detergenții anionici se bazează pe proprietatea lor de a înălbi optic suporturile textile menționate anterior.

Domeniul optim de *p*H prezintă importanță la comportarea produselor de înălbire optică în condițiile de utilizare. Înălbitorii optici stilbenici sînt stabili într-un mediu larg de *p*H (5—11). Afinitatea maximă a acestui tip de înălbitor pentru fibra celulozică se situează la un *p*H = 8—9. Faptul că înălbitorii optici din această categorie sînt aplicabili într-un mediu larg de *p*H explică marea lor răspîndire în industriile textile, de hîrtie și de detergenți.

Înălbitorii optici prezintă, în general, o stabilitate mai mică în soluție decît ca atare. În privința înălbitorilor optici stilbenici s-a constatat că soluțiile lor apoase nu sînt stabile la lumină, de aceea vor fi preparate strict înaintea utilizării și vor fi ferite de iluminare directă, mai ales cu lumină conținînd radiații ultraviolete. De asemenea, soluțiile apoase ale înălbitorilor optici stilbenici vor fi ferite de contactul direct cu vase sau conducte din tablă de fier sau cu conținut de cupru, mangan, deoarece ionii respectivi dezactivează înălbitorul optic.

Compatibilitatea înălbitorilor optici cu alte substanțe chimice trebuie testată în condițiile de utilizare. Astfel, înălbitorii optici stilbenici sînt compatibili cu toți ingredienții folosiți la rețetele obișnuite de fabricare a hîrtiei, precum și cu preparatele uzuale ale apreturilor neșifonabile ale materialelor textile.

În scopul obținerii unor date privitoare la comportarea înălbitorilor optici din punctul de vedere al substantivității față de fibrele celulozice, capacității de epuizare și egalizare, a fost executată o serie de înălbiri optice consecutive, în ordinea crescătoare a concentrației de înălbitor optic aplicat, urmată imediat de o nouă serie de înălbiri optice în flote epuizate rămase din baia inițială. S-a lucrat pe suport de țesătură de bumbac 100%, iar gradele de alb ale suporturilor au fost determinate pentru ambele serii de probe pe aparatul RFC_3.

Figura 6 reprezintă gradul de alb conform formulei Berger în funcție de logaritmul zecimal al concentrației de înălbitor optic aplicat pe suport.

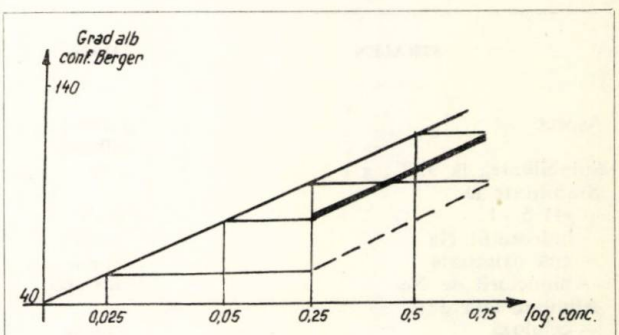


Fig. 6

flotă epuizată pentru înălbitor care epuizează slab
flotă inițială
flotă epuizată pentru înălbitor care epuizează bine

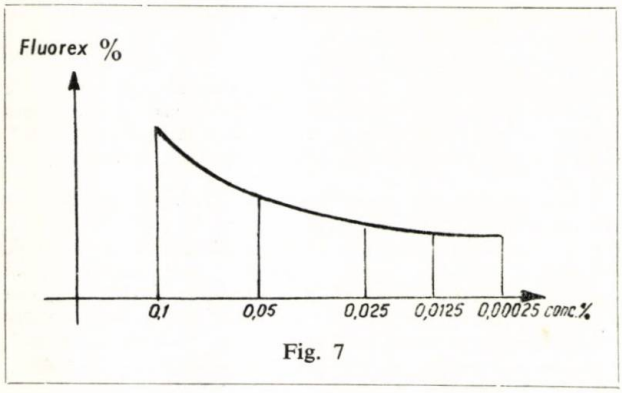


Fig. 7

Calculînd pe acest tip de grafic gradele de epuizare ale unui înălbitor optic stilbenic (de exemplu Stralex MEF — mostră de laborator), rezultă pentru un suport celulozic textil înălbit optic, în concentrații crescătoare, următoarele grade procentuale de epuizare:

concentrații, %	epuizare, %
1	96
0,75	97,2
0,5	98
0,25	100

Determinarea gradului de epuizare se poate face și pe calea analizelor fluorimetrice, măsurîndu-se fluorescența băii înainte și după înălbirea optică. Figura 7 reprezintă o curbă-etalon pentru un anumit înălbitor optic care permite evaluarea concentrației în funcție de fluorescența flotei care se măsoară. Din valorile de concentrație rezultă gradul de epuizare respectiv.

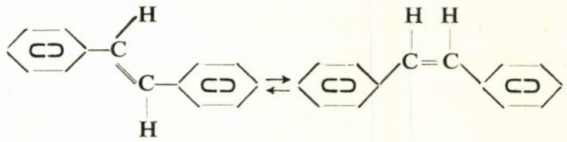
Firma Ciba-Geigy comunică pentru înălbitorii stilbenici de tip TAS-DS valori ale gradului de epuizare ce variază între 87 și 95% [22].

În toate aceste cazuri se aleg condițiile de lucru optime (raport de flotă, temperatură, timp) pentru asigurarea eficienței maxime a înălbirii optice respective, în funcție de structura produsului ce se utilizează.

4. Comportarea înălbitorilor optici pe suport

Modul de manifestare a suporturilor înălbite optic — textile sau hîrtie — ridică încă unele probleme insuficient clarificate, care stau în centrul atenției unor cercetători.

În cazul înălbitorilor optici stilbenici ale căror molecule au în starea de pulbere a produsului sau în soluții proaspăt preparate configurația *trans*, se menționează transformarea intramoleculară *trans* — *cis*, care se manifestă mai ales în soluții apoase ca urmare a expunerii la lumină. Această transformare înseamnă trecerea de la forma fluorescentă *trans* la o formă *cis* nefluorescentă lipsită de substantivitate pentru fibre celulozice (23).



Din cauza împiedicării sterice, înălbitorii optici stilbenici aflați pe suport se izomerizează mai greu decît atunci cînd se află în soluții. Transformarea care este legată de o micșorare a efectului de înălbire optică, ar simula astfel o degradare fotochimică a produsului fluorescent. În consecință, rezistența la lumină a unui suport înălbit optic cu aceste produse este mulțumitoare.

Înălbitorii optici destinați fibrelor celulozice trebuie să îndeplinească unele condiții calitative pe care produsele stilbenice le asigură în mod corespunzător.

Rezistența la spălat și la transpirație a gradului de alb obținut prin înălbire optică, rezistența față de agenții utilizați la albirea chimică care se execută uneori simultan cu cea optică, rezistența la lumină, la călcat etc., sînt condiții impuse înălbitorilor optici utilizați în industria fibrelor celulozice.

La majoritatea acestor încercări se pun probleme asemănătoare celor ce apar la comportarea unei vopsiri supuse testelor identice (lumină, tratamente umede etc.).

Aprecierea comportării este, însă, specifică pentru suporturile înălbite optic și se referă la caracterizarea albului, atît ca grad de alb, cît și ca nuanță.

Ca și în cazul coloranților, rezistențele suporturilor înălbite optic sînt în funcție și de concentrația produsului activ aflat pe suportul respectiv. În cazul coloranților, prin stabilirea nuanțelor tip s-a creat numitorul comun pentru compararea obiectivă a vopsirilor. Pentru alb aceste scări nu pot fi aplicate. Sub influența factorilor externi, concentrația de colorant pe suport se micșorează. Contrastul de culoare între vopsirea inițială și proba supusă încercării, de exemplu la spălat, se apreciază cu ajutorul scării de gri. Transpunerea unui contrast de culoare în contrast de gri se execută cu mare precizie de către ochiul format al unui specialist. Transpunerea în schimb a unui contrast de alb în scara de gri este imposibilă [24].

În cadrul lucrărilor de standardizare ISO a fost elaborată o propunere de a se crea o scară de contraste albe, care poate fi folosită la stabilirea intensității-tip a gradului de alb și la modificarea și cedarea culorii albe. Eficacitatea propunerii este încă în discuție.

Există, de asemenea, o propunere la ISO de a se executa o scară albă pentru măsurarea rezistenței la lumină. Ea este alcătuită din țesături înălbite cu înălbitori optici cu sensi-

Tabelul 2

PROPRIETĂȚI DE UTILIZARE ALE ÎNĂLBITORILOR OPTICI STRALEX

STRALEX	HAN	MEA	MEM	DPA	MD
Aspect	pulbere galbenă	pulbere galbenă	pulbere galben-verzuie	pulbere galben-brună	pulbere galbenă
Solubilitatea la 98°C, g/l	50	100	75	10	10
Stabilitate la:					
— *p*H 5—11	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
— hidrosulfit Na	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
— apă oxigenată	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
— hipoclorit de Na	instabil	instabil	instabil	instabil	instabil
Afinitate față de:					
— celuloză	medie	medie	bună	medie	medie
— poliamidă	medie	medie	—	—	—
*p*H soluție 1%	8,5	8,5—9,5	6,5—7,5	9,5—10,5	7
Nuanța albului pe suport celulozic	alb-verzui	alb-ușor roșcat	alb-ușor verzui	alb neutru	alb-ușor verzui

bilităţi diferite faţă de lumină. Se pare că această scară duce la rezultate comparabile cu rezultatele obţinute la utilizarea scării albastre, obişnuite, de determinare a rezistenţei la lumină a unei vopsiri.

După Friele [25] se măsoară obiectiv după expunerea la xenotest contrastul şi timpul necesar pentru decolorarea probei pînă la o anumită treaptă de contrast. Expunerea la lumină este urmărită cu scara albastră. Determinînd timpul necesar pentru decolorarea probei albe se transpune rezultatul obţinut în valorile cunoscute la stabilirea rezistenţei la lumină a unei vopsiri.

5. Sortimentul de înălbitori optici Stralex produşi în ţara noastră

Înălbitorii optici fabricaţi în ţara noastră sînt produşi anionici de tip bistriazinilstilbenic, derivaţi de la acidul 4,4′-diaminostilben-2,2′-disulfonic (structură TAS-DS, cap. 1). Varietatea sortimentului provine de la diversitatea produşilor aminici utilizaţi în sinteză la condensarea cu atomii de clor a nucleului triazinic.

Produşii de înălbire optică Stralex sînt destinaţi utilizării în industria textilă, de hîrtie şi detergenţi. Sortimentul Stralex cuprinde următoarele mărci:

	Simbol	Colour Index Ed. 1971
Stralex	HAN	FBA 49
	MEA	FBA 114, FBA 24
	MEM	FBA 114, FBA 24
	DPA	FBA 188, FBA 9
	MD	FBA 123

Înălbitorii optici de tip Stralex au o bună solubilitate în apă, sînt stabili la duritatea apei, dar soluţiile respective sînt sensibile la lumină, precum şi la ionii de fier, cupru şi mangan. Soluţiile se prepară strict înainte de utilizarea lor şi se evită contactul cu vase sau conducte din tablă de fier, cupru etc.

Repartizate pe domenii de aplicare, produsele Stralex se repartizează astfel:

— în industria textilă: MEA, HAN, MEM
— în industria hîrtiei: HAN, MEM
— în industria detergenţilor: HAN, MEM, MD, DPA.

Fabricarea sortimentului Stralex de către industria românească de coloranţi reprezintă un aport considerabil la îmbunătăţirea calitativă a producţiei industriei de hîrtie, textile şi de detergenţi.

Bibliografie

1. Venkataraman, K. The Chemistry of synthetic Dyes Academic Press, 1971, 5, cap. 8, p. 535.
2. *** Center for environmental Sciences MVC, Miljövärdscentrum. Report — 2 Symposium Stockholm 1973.
3. Allen, E. American Dyestuff Reporter **46**, 1971, p. 425.
4. Allen, E. Textile Chemist and Colourist, **4**, nr. 7, 1970, p. 187.
5. Anders, G., Daul, C. Textilveredlung, **5**, nr. 3, 1970, p. 211.
6. Schramm, W. Tenside **7**, nr. 6. 1970, p. 305.
7. Stensby, P. S. Soap and chemical specialities, **5**, 1967, p. 84. **7**, 1967, p. 80.
8. Vaeck, V. Annales textiles belges, **96**, 1966, p. 1.
9. Nieuwenheim, K. J. J Am. Oil Chemists Society, **45**, 1968, p. 37.
10. Meckel., L., Ister, H. M. Terstiege Melliand Textilberichte, **51**, nr. 1, 1970, p. 75.
11. Kling, A., Kurz, J. SVF Fachorgan, **17**, nr. 12, 1962, p. 811.
12. Hunter, R. S. J. Optical American Society, **32**, nr. 9, 1942, p. 509.
13. Pestemer, M., Theidel, H., Wagner, A. Melliand Textilberichte, **51**, nr. 1, 1970, p. 75.
14. Berger, A. Farbe, 8, nr. 4/6, 1959, p. 187.
15. Szteke, B. Przeglad Wlokienniczy, **29**, nr. 3, 1975, p. 162.
16. Griessen, R. Tenside, **12**, nr. 2. 1975, p. 93.
17. Lanter, J. J. Soc., Dyers Colourists, **82**, nr. 4, 1966, p. 125.
18. Brown, J. C. J. Soc. Dyers Colourists, **80**, nr. 4, 1964, p. 194.
19. Lantah, J. J. Chromatography, **14**, 1964, p. 482.
20. Theidel, H. Melliand Textilberichte, **45**, nr. 4, 1964, p. 514.
21. Theidel, H., Schmitz, B. J. Chromatography, **17**, 1967, p. 413.
22. Eckhard, C. IV Jornades del Comite Espagnol de la Detergencia — Barcelona 1973: „Prüfung der optischen Aufhellung gefärbter oder voraufgehellter Textilien„
23. Wagner, A. Bayer Farbenrevue — Sonderheft **7**, 1966, p. 6.
24. Brunnschweiler, E. SVF Fachorgan, **19**, nr. 7, 1963, p. 521. Textilveredlung **1**, nr. 3, 1966, p. 125.
25. Friele, L. F. C. Textilveredlung, 5, nr. 12, 1970, p. 899. **6**, nr. 6, 1971, p. 229.

* * *

brevete

COMPOZIŢII LUBRIFIANTE DE ANGRENAJE

BREVET R. S. R. NR. 59962

Invenţia se referă la compoziţii lubrifiante de angrenaje constituite din 93—94% gr. ulei mineral rafinat avînd indicele de viscozitate de cel puţin 90 şi 6—7% gr. amestec aditiv constînd din circa: 29% gr. alchilditiofosfat de zinc, 2% gr. amidă de acid oleic conţinînd 10% gr. oleiat de trietanolamină şi 69% gr. parafină clorurată 40% gr. clor, acest amestec aditiv avînd un conţinut de cel puţin: 26% gr. clor, 3,3% gr. sulf, 2,1% gr. fosfor şi 1,9% gr. zinc.

Această compoziţie este de bună calitate şi nu provoacă ruginirea oţelului în prezenţa apei.

Dosar nr.: 70992
Data înregistrării: 23.05.1972
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: C 10 G 29/12
Cl.: 23 b, 1/05

Autori:
Ing. Ion Scheianu
Ing. Vladimir Dodon
Ing. Petre Constantin
Ing. Marian Zamfir

Titular:
Rafinăria Teleajen — Ploieşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR POLIESTERAMIDE

BREVET R. S. R. NR. 60497

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor poliesteramide.

Procedeul, conform invenţiei, supune copolimerizării o soluţie de polietilentereftalat în *m*-crezol, cu o sare a etilendiaminei cu acid tereftalic, sau a hexametilendiaminei cu acid adipic, la temperatura de circa 190°C.

Invenţia prezintă avantajul că se obţin poliesteramide printr-un procedeu simplu şi la temperaturi nu prea mari.

Dosar nr.: 71592
Data înregistrării: 13.07.1972
Data publicării: 25.03.1976
Int. cl.: Co8G17/04
Cl.:39 c, 10

Autori:
Prof. Cristofor Simionescu,
Chim. Ingeborg Theil

Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi

DUMITRU BECHERESCU
ION BOITAN
IULIU MENESSY
FRANCISC WINTER

Studii în tehnologia carbidului

I. Asupra deshidratării amestecului brichetat de var și cărbune

D.C. 661. 842. 621

A thermogravimetric and difractometric study concerning the dehydration of briquetted mixtures of lime and coal is presented. The results obtained show the decisive influence of the heating speed and of the gaseous medium on the phasic composition of dehydrated briquettes. The processing of experimental data has shown two possibilities of thermal treatment leading to total dehydration with avoidance of coal combustion and CaO carbonatation, namely the heating at 550°—650°C with 1 hour palier in N protecting atmosphere, respectively heating at 850°C with 5—6 hours palier in protecting atmosphere of CO_2+N_2 combustion gases.

Obținerea acetilenei din carbid, în vederea îmbutelierii, impune găsirea unei soluții corespunzătoare pentru valorificarea marilor cantități de $Ca(OH)_2$ rezultate în urma reacției de stingere a carbidului. Una dintre căile cele mai folosite [1] este recircularea varului în cursul procesului tehnologic de fabricare a carbidului. Recircularea varului presupune amestecarea $Ca(OH)_2$ cu cărbune și obținerea printr-o metodă de fasonare oarecare a unor brichete care apoi se usucă și se folosesc la realizarea șarjei de materii prime care se introduc în cuptorul de carbid. Realizarea unui amestec intim al varului cu cărbunele, pe calea arătată, se impune nu numai în cazul recirculării varului în procedeele clasice de fabricare a acetilenei, dar și în cel al realizării sintezei CaC_2 în stare solidă, după cele mai recente procedee propuse [2—8].

Brichetarea permite, de asemenea, valorificarea importantelor cantități de deșeuri de materii prime rezultate, sub formă de praf, la concasarea varului și a materiilor prime cărbunoase la dimensiunile impuse de tehnologia de fabricare a carbidului.

În cazul folosirii cuptoarelor cu arc, brichetele de var și de cărbune trebuie să corespundă cerințelor curente impuse materiilor prime: conținut minim de umiditate și $CaCO_3$. Se impune, deci, realizarea unui tratament termic al brichetelor obținute prin amestecarea $Ca(OH)_2$ cu materii cărbunoase, care să asigure deshidratarea totală a varului, fără să aibă loc formarea de CO_2 care determină pierderi de cărbune și carbonatarea CaO.

În această lucrare se prezintă rezultatele unui studiu termogravimetric întreprins cu scopul de a se preciza condițiile unui asemenea tratament termic.

Determinările experimentale s-au efectuat asupra unor pastile cilindrice cu $d=h=10$ mm obținute prin presarea la presiuni diferite dintr-un amestec de var hidratat, cocs și antracit în proporțiile stoechiometrice determinate de reacția $CaO+3C=CaC_2+CO$. Cocsul și antracitul au fost introduse în amestec în proporție de 1:1, măcinate în prealabil la o finețe corespunzătoare unui reziduu de 1% pe sita de 400 ochiuri/cm^2.

Studiul termogravimetric s-a efectuat la un derivatograf M.O.M. tip Paulik-Paulik-Erdey în atmosferă controlată. Pentru interpretarea completă a curbelor termice, fazele corespunzătoare unor etape de transformare au fost identificate pe cale roentgenografică. Termogramele prezentate redau variația masei substanței în timpul încălzirii ei (ΔG), derivata acestei curbe ($\Delta G/\Delta t$), curba D.T.A. ($\Delta T/\Delta t$) și curba de încălzire a cuptorului (T). Cu excepția curbei temperatură—timp pentru care o diviziune a ordonatei corespunde la 100°C, celelalte curbe reprezintă mărimi relative exprimate în unități arbitrare. Valoarea corespunzătoare abscisei este indicată pentru fiecare caz la explicarea figurii.

Calcinarea unui amestec de CaO și cărbune în condiții obișnuite de lucru (în aer) duce la obținerea de carbonat de calciu și cărbune nears. În cazul amestecurilor cu var stins, arderea cărbunelui, deci carbonatarea, începe abia după îndepărtarea apei libere și legate.

Termogramele din figurile 1, 2 și 3 obținute pe pastile fasonate la presiuni de presare diferite (300, 600 și 900 dN/cm^2) evidențiază etapele descrise, arătînd totodată că compactitatea nu influențează alura curbelor termogravimetrice.

Astfel, probele își păstrează greutatea constantă pînă la 80—120°C, cînd începe un proces de deshidratare cu îndepărtarea umidității remanente. Această umiditate este eliminată complet între 150 și 250°C. Probele uscate sînt stabile pînă la 450—470°C cînd începe deshidratarea $Ca(OH)_2$. În funcție de condițiile regimului termic sau de preparare a probelor, deshidratarea se termină între 550 și 630°C.

După terminarea deshidratării se poate observa o creștere netă a greutății, datorită arderii parțiale a materialului cărbunos la CO_2 și legării acestuia de var sub formă de $CaCO_3$. Acest proces începe odată cu terminarea deshidratării, deci este legat de încetarea evacuării apei din eșantioane; cu creșterea pe

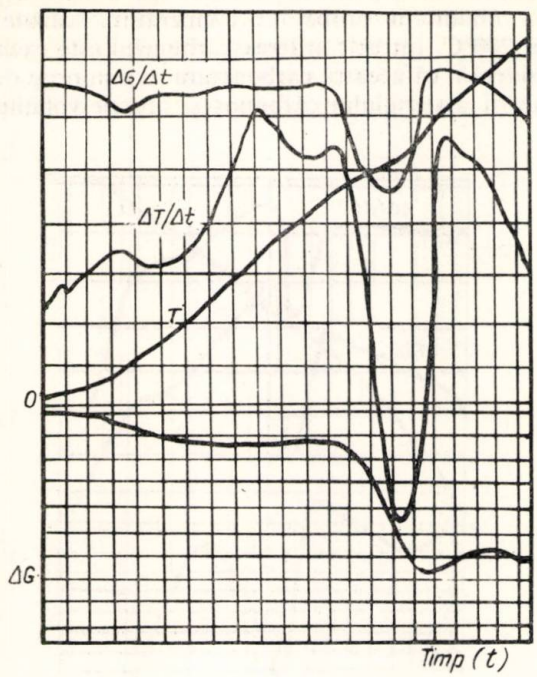


Fig. 1. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 14°C/min. (o diviziune pe abscisă = =2,5 min). Calcinare în aer.

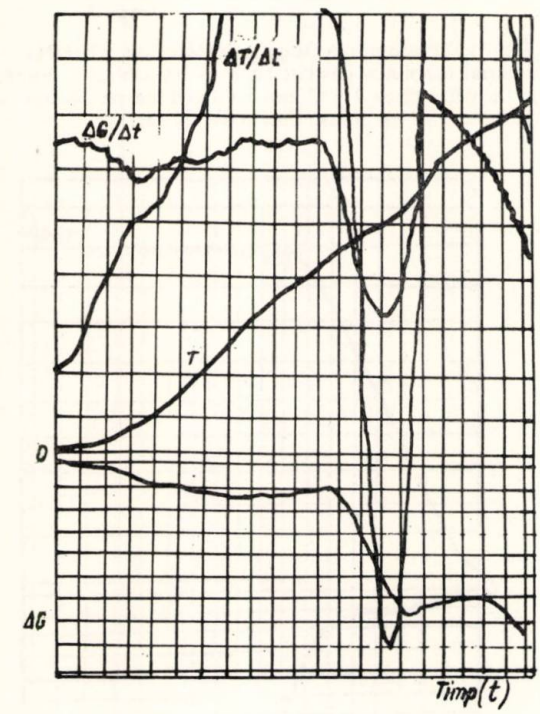


Fig. 2. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 600 dN/cm². Viteza de încălzire circa 14°C/min. (o diviziune pe abscisă = =2,5 min). Calcinare în aer.

mai departe a temperaturii, greutatea probei trece printr-un maxim (la 660—680°C), după care greutatea începe să scadă, arderea materialului cărbunos depăşind captarea CO_2 de către CaO.

Spre deosebire de această situaţie, în cazul probelor calcinate în creuzete acoperite (deci cu aer limitat), după deshidratare (fig. 4) se observă menţinerea constantă a greutăţii, pentru ca la temperaturi mai

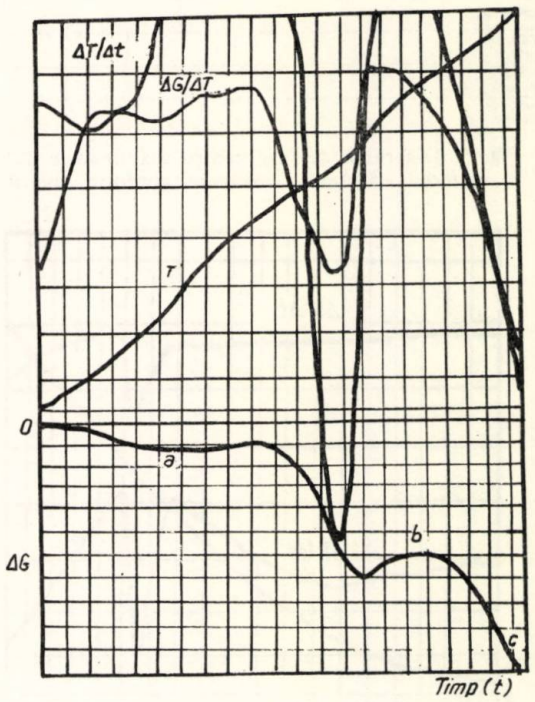


Fig. 3. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 900 dN/cm². Viteza de încălzire circa 14°C/min. (o diviziune pe abscisă = = 2,5 min). Calcinare în aer.

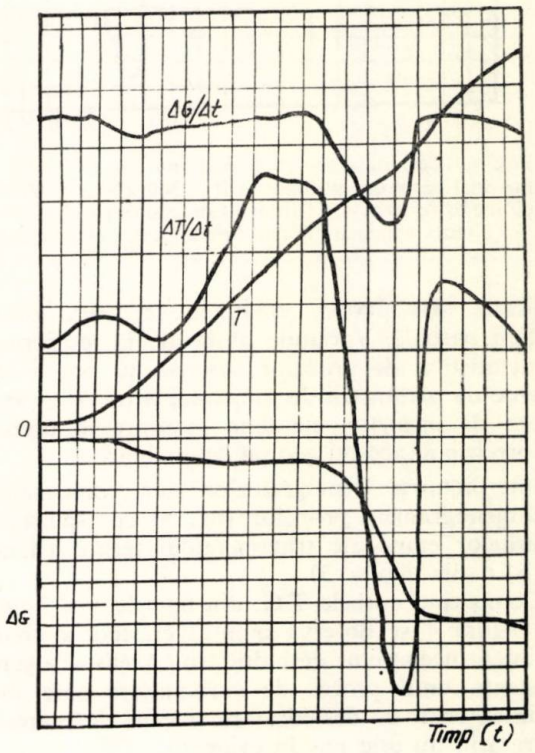


Fig. 4. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 14°C/min. (o diviziune pe abscisă = = 2,5 min). Calcinare în aer limitat (creuzet acoperit).

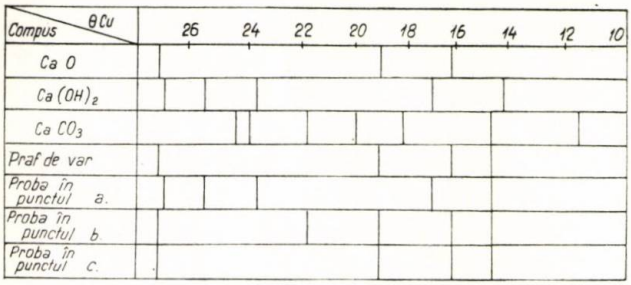


Fig. 5. Diagrama de faze pentru eşantioanele de var şi material cărbunos, calcinate conform figurii 3.

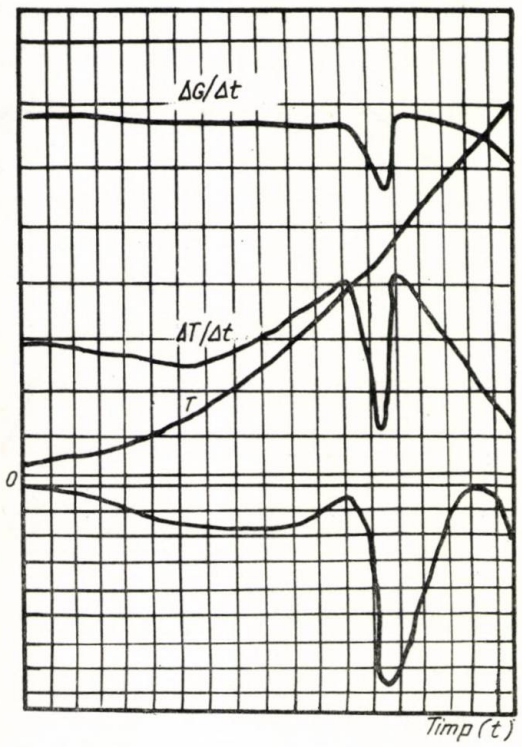


Fig. 6. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 1,4°C/min (o diviziune pe abscisă = =1,8 min). Calcinare în aer limitat (creuzet acoperit).

ridicate, 660—700°C, greutatea să scadă datorită arderii parţiale. Variaţiile observate la temperaturile caracteristice ale probelor descrise nu pot fi legate univoc de parametrii de preparare a probelor sau de viteza de încălzire, ele fiind cuprinse în domeniul de precizie al acestui gen de determinări.

Interpretarea termogramelor este confirmată de roentgenogramele probelor (fig. 5) corespunzătoare diferitelor etape ale tratamentului termic (punctele a, b, c din figura 3).

Comparînd curbele T.G. din figurile 1 şi 3 cu cea din figura 4 se observă o mică creştere a greutăţii înaintea începutului deshidratării. Aceasta sugerează existenţa unui proces de carbonatare care începe înaintea celui de deshidratare şi care, în etapa deshidratării, nu este pus în evidenţă.

Pentru a elucida mecanismul de carbonatare în aer s-a urmărit comportarea termogravimetrică a unor probe la viteze de încălzire foarte mici. Aşa cum rezultă din figurile 6 şi 7, într-adevăr are loc un proces de carbonatare care începe după îndepărtarea umidităţii probei la temperaturi scăzute de circa 200°C. Întrucît arderea cărbunelui este exclusă, considerăm că această carbonatare se datoreşte degazeificării materialului cărbunos şi arderii volatilelor.

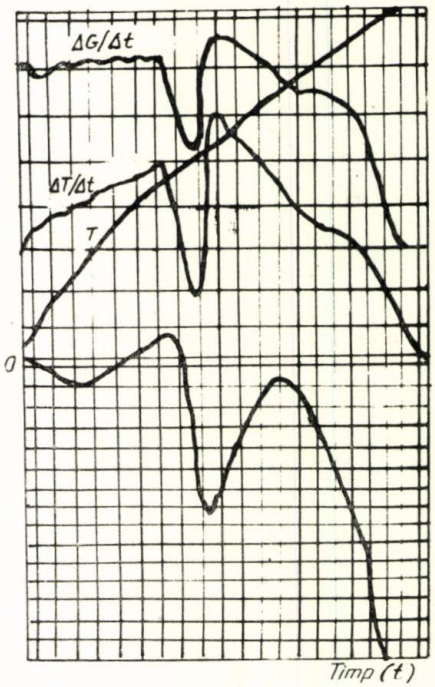


Fig. 7. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 1,5°C/min (o diviziune pe abscisă = = 1,8 min). Calcinare în aer.

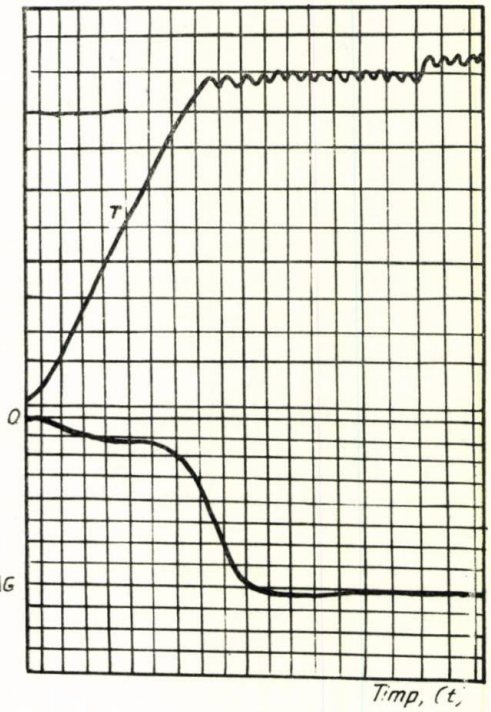


Fig. 8. Termograma unui eşantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 5,5°C/min (o diviziune pe abscisă = = 20 min). Calcinare în curent de azot.

Se mai observă că, în condițiile prelungirii tratamentului termic, creșterea în greutate a probei după deshidratare — deci carbonatarea datorită arderii cărbunelui — este deosebit de pronunțată, cantitatea de oxigen legată ajungînd să egaleze pierderea de greutate.

Rezultatele obținute arată că nu este posibilă deshidratarea fără o oarecare carbonatare, dacă mediul de reacție este aerul, mai ales din cauza carbonatării la temperatură joasă.

Evitarea carbonatării se poate realiza efectuînd deshidratarea în atmosferă inertă (N_2, Ar etc). Într-adevăr, termograma din figura 8 arată că în atmosferă de azot dinamic, singurele etape puse în evidență sînt cele legate de îndepărtarea apei libere și legate. Se mai observă, în comparație cu termogramele precedente, o influență netă a caracterului dinamic al mediului gazos asupra vitezei procesului de deshidratare și a temperaturii de deshidratare totală. După cum se observă din figură, în curent de azot deshidratarea este totală la o temperatură de numai 500°C. Analiza cu raze X confirmă deshidratarea totală la CaO a probei.

Datele termodinamice asupra reacției $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ [9] arată că la temperaturi suficient de ridicate CaO poate fi o fază stabilă și în prezența CO_2. Constante de echilibru $K_p = P_{CO_2}$ sugerează ca o cale de deshidratare a brichetelor fără arderea materialului cărbunos calcinarea lor în prezență de gaze de ardere ($P_{CO_2} = 0{,}12$ atm) la o temperatură mai mare de 800°C, cînd echilibrul (1) este deplasat în favoarea CaO.

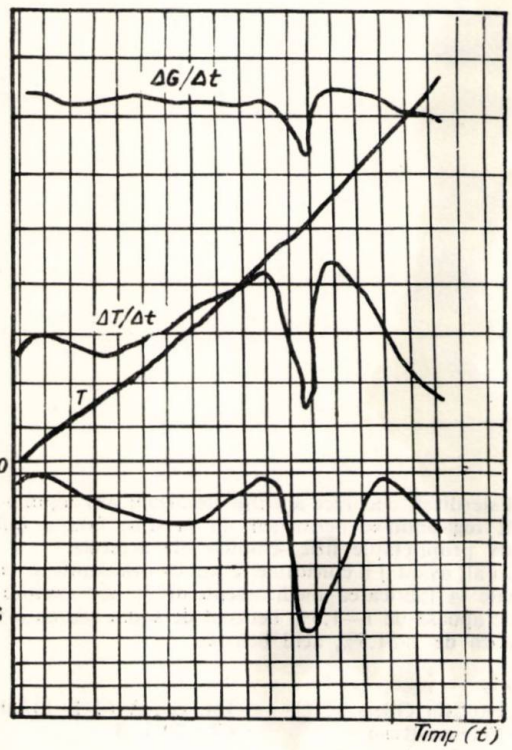


Fig. 9. Termograma unui eșantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 5,5°C/min. (o diviziune pe abscisă = = 8 min). Calcinare în curent de gaz inert ($CO_2 + N_2$ = = 1 : 9).

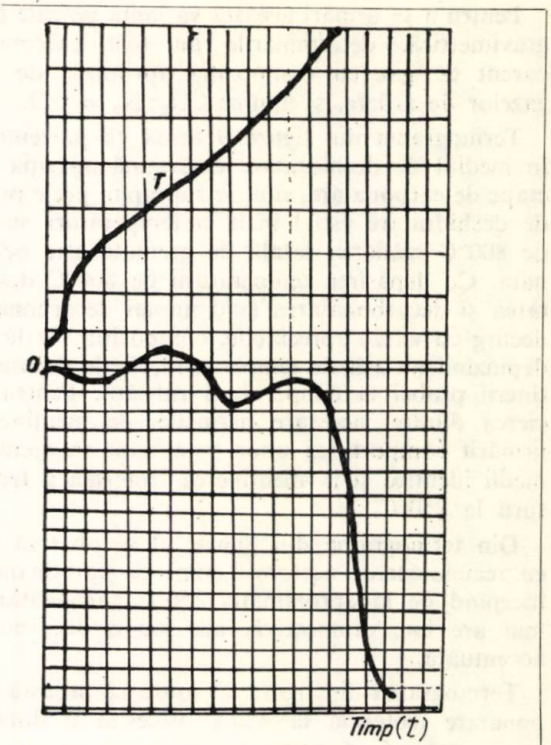


Fig. 10. Termograma unui eșantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 7°C/min. (o diviziune pe abscisă = = 7,5 min). Calcinare în curent de gaz inert ($CO_2 + N_2$ = = 1 : 9).

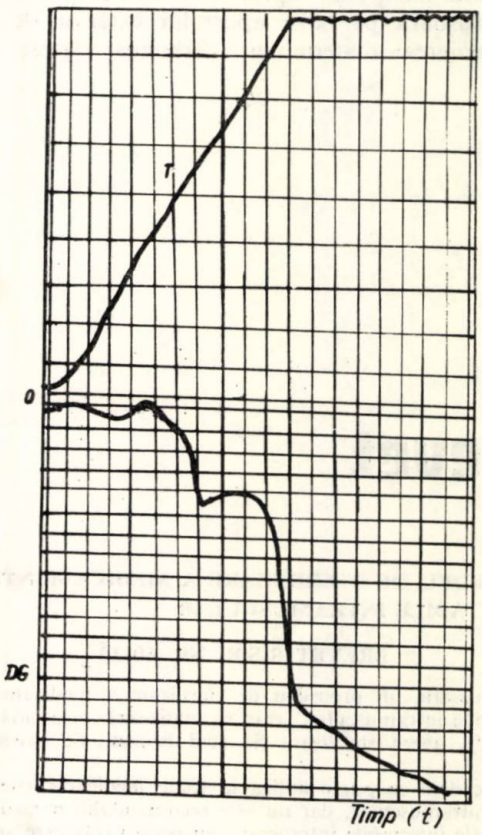


Fig. 11. Termograma unui eșantion de $Ca(OH)_2$ + material cărbunos pastilat cu P = 300 dN/cm². Viteza de încălzire circa 12°C/min (o diviziune pe abscisă = =6,5 min). Calcinare în curent de gaz inert ($CO_2 + N_2$ = = 1 : 9).

Pentru a se urmări această variantă pe cale termogravimetrică, determinările au fost executate în curent de gaz cu compoziția apropiată de cea a gazelor de ardere, și anume CO_2: N_2 = 1:9.

Termograma din figura 9 arată că prezența CO_2 în mediul de deshidratare determină apariția a trei etape de carbonatare, care se suprapun peste procesul de deshidratare astfel încît la temperaturi mai mici de 800°C scăderea totală de greutate este neînsemnată. Cu depășirea temperaturii de 800°C deshidratarea și decarbonatarea (sau numai decarbonatarea) decurg cu viteze apreciabile, compoziția fazală finală depinzînd nu atît de temperatură, cît de durata menținerii probei la temperatură ridicată. Pentru aprecierea duratei necesare perioadei de menținere s-a urmărit comportarea unor eșantioane în condiții de medii identice și la menținerea izotermă a temperaturii la 850°C.

Din termograma din figura 10 se observă, odată cu recunoașterea aceloraşi etape de carbonatare, că începînd de la aproximativ 750°C carbonatarea nu mai are loc, dimpotrivă, are loc o decarbonatare accentuată.

Termograma din figura 11 arată că această decarbonatare izotermă la 850°C necesită o durată de aproximativ 5—6 ore.

Comparînd termogramele din figurile 10 și 11, rezultă un grad de carbonatare mai redus odată cu creșterea vitezei de încălzire.

Trebuie menționat faptul că reacția de carbonatare se desfășoară pe baza aportului exterior de CO_2, fără arderea materialului cărbunos. Acest lucru rezultă din curbele ATD, care pun în evidență procese exoterme (carbonatare), dar de intensitate redusă în comparație cu cele ale unui proces de ardere.

În concluzie, studiul termogravimetric al procesului de deshidratare a brichetelor compuse din $Ca(OH)_2$ și cărbune arată că pentru evitarea carbonatării în cursul tratamentului termic de deshidratare este necesar să se asigure o viteză ridicată de încălzire și un mediu protector. Dacă atmosfera inertă este lipsită de CO_2 procesul poate fi condus la temperaturi în jur de 500°C. În cazul cînd atmosfera inertă conține CO_2 (gaze de ardere), temperatura trebuie ridicată peste 850°C pentru a se evita carbonatarea $Ca(OH)_2$, respectiv CaO. Desigur, alegerea dintre cele două procese este condiționată de rezistența pe care o vor prezenta brichetele după aplicarea tratamentului termic.

Bibliografie

1. * * * Ullmanns Encyklopädie der tehnischen Chemie, 5, Ed. Urban — Schwarzenberg 1954, p. 29—30.
2. Winter, E., Hartmann, F., Brevet german 525272, 1930, 578375, 1930. Wurthmann, B., Hartmann, F., Brevet german 747517, 1930. Rodis, F., Ritter, F., Brevet R.F.G. — Anm. A 3125 V/80 c, 1950. Rodis, F., Brevet R.F.G. — Ann. A 3126 V/80c, 1950, după [1], p. 30.
3. Zeppelin, H., Kalhammer, H., Brevet R.F.G. 1203,743 (cl. C Olb), oct. 1965.
4. Zeppelin, H., Kalhammer, H., Brevet R.F.G. 1207355 (cl. C Olb), 13, dec. 1965.
5. * * * Lonza Ltd-by Zeppelin, H., Kalhammer, H., Hoffmann, K., Brevet elvețian. 437 228 (cl. C. Olb), 30. noiembrie 1967.
6. Ershov, V. A., Alperovich, I, G.. Him. Prom. 43, nr. 3, 1967, p. 170. Malentiev, A. N., și colab. Brevet U.R.S.S. 276925 (cl. C. Olb), iul. 1974.
7. Jogarav, A., Sundaram, M., Subramanian, R., Chem. Age (India), 16, nr. 9, 1965, p. 755.
8. Gellen, R. F., Bunting, E. N., I. Research Nat. Bur. Standards 23, nr. 8, 1939, p. 279.
9. Becherescu, D., Teza de doctorat Inst. politehnic-Timișoara 1961.

* * *

brevet

PROCEDEU DE STERILIZARE A MEDICAMENTELOR INJECTABILE INTRAMUSCULAR

BREVET R.S.R. NR. 60113

Se descrie un procedeu de sterilizare a medicamentelor injectabile intramuscular, care se realizează prin adăugarea a 1—2% agent sterilizant fie acid benzoic, fie benzoat de sodiu.

Procedeul se poate aplica la toate medicamentele injectabile intramuscular, dar nu este recomandabil pentru medicamentele injectabile intravenos sau pentru cele care ar putea intra în reacție chimică cu agentul sterilizant.

Avantajul invenției rezultă din faptul că se înlătură pericolul contaminării, prin manipulări ulterioare, a produsului astfel sterilizat, deoarece agentul sterilizant are acțiune remanentă, regăsindu-se permanent în produs, fără a influența negativ proprietățile fizico-chimice ale acestuia.

Un alt avantaj îl constituie faptul că instalațiile și spațiile utilizate la fabricarea medicamentelor se pot steriliza cu o soluție apoasă de 1—1,5% benzoat de sodiu sau cu o soluție etanolică de 1—1,5% acid benzoic.

Autori:

Ing. Horațiu Gîlea
Ing. Flavian Rusu
Ing. Ion Moldoveanu
Ing. Olivian Hrițcu
Neculai Bartic

Int. cl.: A 61 L 13/00
Cl.: 30 i, 3

Titular:
Întreprinderea de antibiotice-Iași

TEODOR CIOBANU

Relațiile de autotermicitate a procesului de oxidare catalitică a gazelor sulfuroase

D.C. 542.97: 66.046.9.

This report states relations between factors which condition the auto-thermal regime in contact units of sulphuric acid plants.
When stating these relations, the single contact process as well as the double contact process are taken into consideration.
These relations are used for all cold sulphurous gas sources which are to be oxidized in view to obtain sulphuric acid
The determined relations may be used to the technological dimensioning of contact units, as well as for optimizing calculations of these.

Cerințele mari de acid sulfuric pe piața mondială se îmbină, în etapa actuală, cu necesitatea depoluării mediului de gazele sulfuroase care rezultă în diversele procese tehnologice. Prelucrarea diverselor surse de gaze sulfuroase în acid sulfuric devine economică numai în situația în care consumul de materiale energetice este redus. Reducerea totală a combustibililor din proces este posibilă numai atunci cînd procesul de oxidare a SO_2 decurge în regim autoterm, adică ridicarea temperaturii amestecului gazos, pînă la temperatura de aprindere a catalizatorilor de vanadiu (420—440°C), se realizează numai pe seama căldurii de oxidare a SO_2. Pentru realizarea procesului în aceste condiții, în special pentru sursele de gaze diluate în SO_2, este necesară cunoașterea unor relații între factorii care condiționează întregul proces de oxidare, astfel încît pe baza lor să se poată face dimensionarea tehnologică a întregii instalații de contact, într-un regim strict de economie a căldurii. În acest sens, acest articol încearcă să dea răspuns la o asemenea necesitate.

Pentru a cuprinde o cît mai mare parte din problematica prelucrării diverselor surse de gaze sulfuroase, în această lucrare se vor determina relațiile dintre factorii care condiționează regimul autoterm în procesul de oxidare a gazelor sulfuroase, atît pentru procedeul cu simplu contact, cît și pentru procedeul cu dublu contact, pentru toate sursele de gaze sulfuroase care intră în sistemul de contact cu temperaturi coborîte (55—70°C).

1. Procedeul cu simplu contact

Gazele sulfuroase, după ce în prealabil au fost desprăfuite, răcite, purificate și uscate, sînt refulate de turbosuflante cu temperatura de circa 60°C în sistemul de contact, redat principial în figura 1.

Pentru a se putea desfășura reacția de oxidare a bioxidului de sulf, este necesar ca amestecul gazos să fie încălzit în prealabil pînă la temperatura de aprindere a catalizatorilor de vanadiu (420—440°C).

Această încălzire se realizează cu ajutorul căldurii de reacție vehiculată de gazele parțial sau total catalizate în schimbătoarele de căldură *2* și *3*. Prin acest schimb de căldură, pe lîngă că se realizează încălzirea gazelor sulfuroase proaspete, se face și reglarea temperaturilor în straturile de catalizator în scopul de a le apropia cît mai mult de regimul optim. După schimbătorul de căldură *3*, gazele catalizate părăsesc sistemul de contact intrînd în turnul de absorbție *4*.

Prin acest procedeu se poate realiza un randament de oxidare a bioxidului de sulf de 98%.

Bilanțul general de căldură al sistemului de contact în regim autoterm este dat de relația:

$$Q_0 + Q_r = Q_a + Q_p \qquad (1)$$

unde:

Q_0 reprezintă cantitatea de căldură conținută în gazele sulfuroase proaspete care intră în sistemul de contact, kcal;

Q_r — cantitatea de căldură rezultată în pro-

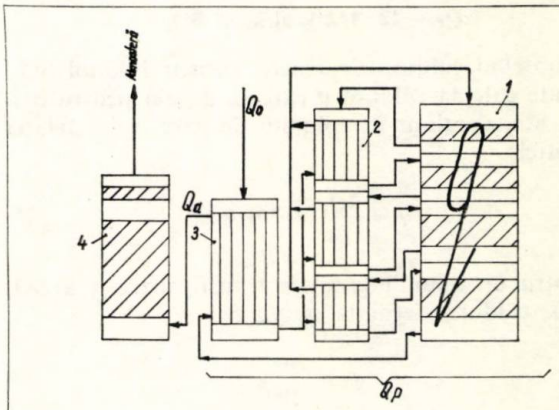


Fig. 1. Schema instalației de oxidare a SO_2 prin contact simplu:
1 — sobă de oxidare; *2* — schimbător de căldură etajat; *3* — schimbător de căldură; *4* — turn de absorbție.

cesul de oxidare a bioxidului de sulf, kcal;

Q_a — cantitatea de căldură conținută de gazele catalizate care părăsesc sistemul de contact, kcal;

Q_p — cantitatea de căldură care se pierde în exterior prin izolația sistemului de contact, kcal.

Pentru calculul cantităților de căldură Q_0, Q_a și Q_p, se ia în considerare volumul (v) de gaze sulfuroase în condiții normale care conține 1 kg de sulf sub formă de SO_2 și care este dat de relația [1]:

$$v = \frac{70}{a} \tag{2}$$

a fiind concentrația bioxidului de sulf, % volum.

Deoarece reacția de oxidare a bioxidului de sulf are loc cu reducere de volum, pentru un anumit grad final de oxidare x, volumul gazelor oxidate (v_{ox}) va fi:

$$v_{ox} = \frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100} \tag{3}$$

Volumul de SO_3 care ia naștere prin reacția de oxidare (v_{SO_3}) este:

$$v_{SO_3} = \frac{0{,}7x}{100} \tag{4}$$

În acest caz volumul gazelor după absorbție (v_f) va fi:

$$v_f = \frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100} - \frac{0{,}7x}{100} = \frac{70}{a} - \frac{1{,}05x}{100} \tag{5}$$

Căldura de reacție Q_r în kcal/kmol SO_2 în intervalul de temperaturi 400—700°C este dată de relația [2]:

$$Q_r = 24 \cdot 205 - 2{,}21T \tag{6}$$

Pentru calculul lui Q_r se ia în considerare temperatura medie din soba de contact $\frac{(440+610°C)}{2}$ respectiv 525°C.

Înlocuind în această relație pe T cu $(273+525)$K se obține:

$$Q_r = 22 \cdot 442 \text{ kcal/kmol } SO_2$$

Cunoscînd căldura de reacție pentru 1 kmol SO_2, se poate calcula căldura q care se degajă pentru oxidarea SO_2 conținut în volumul de gaze v din relația (2) astfel:

$$q = \frac{2Q_r}{64} = 701 \text{ kcal} \tag{7}$$

Pentru un anumit grad de transformare x a SO_2 în SO_3 căldura degajată q_x va fi:

$$q_x = \frac{qx}{100} \tag{8}$$

Pentru efectuarea calculului căldurii care se pierde în exterior din sistemul de contact prin izolația lui termică Q_p se consideră o pierdere de 15°C la temperatura medie a sobei de contact de 525°C.

Ținîndu-se seama de relațiile (2), (3) și (8), relația (1) ia forma:

$$\frac{70}{a} cp_0 t_0 + q\frac{x}{100} = \left[\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100}\right] cp_a t_a + \frac{70}{a} cp_p t_p \tag{9}$$

în care:

$t_0\, cp_0$ este temperatura, °C, respectiv căldura specifică a gazelor proaspete, care intră în sistemul de contact, kcal/Nm³.°C;

$t_a\, cp_a$ — temperatura, °C, respectiv căldura specifică a gazelor oxidate care părăsesc sistemul de contact, kcal/Nm³.°C;

$t_p\, cp_p$ — pierderea de temperatură a gazelor în sistemul de contact, °C, respectiv căldura specifică a gazelor la temperatura medie a sobei de contact, kcal/Nm³.°C.

Din această relație se poate determina valoarea concentrației bioxidului de sulf (a) pentru care regimul din sistemul de contact devine autoterm:

$$a = \frac{70\,(cp_a t_a - cp_0 t_0 + cp_p t_p)}{q\frac{x}{100} + \frac{0{,}35x}{100} cp_a t_a} \tag{10}$$

În această relație mărimile t_0, t_p, q, x și inclusiv cp_o, cp_p la temperaturile respective sînt aproximativ constante.

În mod obișnuit valorile acestor parametri variază în limitele:

t_0 = 55—60°C

t_p = 15°C

x = 97,5 — 98%

cp_0 = 0,32 — 0,325 kcal/Nm³.°C

cp_p = 0,355 — 0,36 kcal/Nm³.°C

q = 701 kcal.

Înlocuind aceste valori (valorile maxime) în relația (10) se obține:

$$a \cong \frac{cp_a t_a - 14}{9{,}8 + 0{,}005\, cp_a t_a} \tag{11}$$

În mod obișnuit compoziția gazelor sulfuroase care trebuie prelucrate se dă ca dată de bază astfel că trebuie să se determine valoarea t_a pentru ca sistemul de contact să funcționeze în regim autoterm. În această situație se va putea folosi relația:

$$t_a \cong \frac{9{,}8a + 14}{cp_a\,(1 - 0{,}005a)} \tag{12}$$

Valorile a și t_a din relațiile prezentate se determină prin calcule succesive, avîndu-se în vedere că t_a poate lua valori între 150 și 250°C în funcție de concentrația SO_2 în gaze (a). Temperaturi sub 150°C în schimbătoarele de căldură nu se admit din cauza condensării acidului sulfuric, iar temperaturi mai mari de 250°C de asemenea nu se admit din cauza pierderilor mari de căldură în sistemul de absorbție.

Pentru determinarea valorii t_a, se calculează inițial o valoare pentru cp_a, la o temperatură t_a propusă.

În cazul în care valoarea t_a determinată diferă de cea presupusă, atunci calculul lui cp_a se repetă la temperatura t_a, cu ajutorul căreia se calculează apoi noua valoare pentru t_a etc.

Din două sau trei calcule succesive se determină valoarea aproximativ exactă a lui t_a pentru o anumită compoziție a amestecului gazos.

Pentru calculul concentrațiilor componentelor amestecului gazos după contact, în % de volum, în cazul gazelor care provin de la arderea piritei se pot utiliza următoarele relații:

$$C_{SO_2} = \frac{0{,}7\,(100 - x)}{\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100}} \tag{13}$$

$$C_{O_2} = \frac{\frac{70}{a}\,(21 - 1{,}296\ a) - 0{,}35x}{\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100}} \tag{14}$$

$$C_{SO_3} = \frac{0{,}7x}{\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100}} \tag{15}$$

$$C_{N_2} = \frac{70\,(79 + 0{,}296a)}{a\left(\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x}{100}\right)} \tag{16}$$

Cu aceste relații se poate determina și compoziția gazelor finale (după absorbție) înlocuind numitorii cu relația (5).

În graficul din figura 2 se arată variația concentrației bioxidului de sulf în gaze (a) în funcție de temperatura gazelor catalizate care părăsesc sistemul de contact (t_a). Din acest grafic se observă că în regim autoterm, pentru $t_a = 150$, concentrația SO_2 în gaze (a) trebuie să fie de minimum 3,6%. Odată cu creșterea valorii lui t_a, crește și concentrația SO_2 în gazele sulfuroase astfel încît pentru $a = 7\%$, t_a devine circa 257°C.

Odată însă cu scăderea lui t_a și deci a concentrației SO_2 în gazele care trebuie prelucrate (a), cresc și suprafețele schimbătoarelor de căldură din sistemul de contact, din cauza scăderii diferenței de temperaturi medii logaritmice. De exemplu, la o instalație de contact care lucrează în regim autoterm utilizînd gaze sulfuroase cu o concentrație a SO_2 de 3,6% și cu $t_a = 150$°C, suprafețele schimbătoarelor de căldură vor crește cu circa 50% față de o instalație care prelucrează gaze sulfuroase cu o concentrație de 6,8% SO_2 și $t_a = 250$°C. De aici rezultă concluzia că cu cît conținutul de SO_2 în gazele care trebuie prelucrate va fi mai scăzut, cu atît ansamblul de contact care ar urma să lucreze în regim autoterm va fi mai ancombrant, și deci efortul de investiții pentru realizarea lui va fi mai mare.

2. Procedeul cu dublu contact

Gazele sulfuroase, după ce în prealabil au fost desprăfuite, răcite, purificate și uscate, sînt refulate de turbosuflante la o temperatură de circa 60°C în sistemul de contact. Pentru ca schimbul de căldură să fie avantajos gazele sulfuroase prin procedeul cu

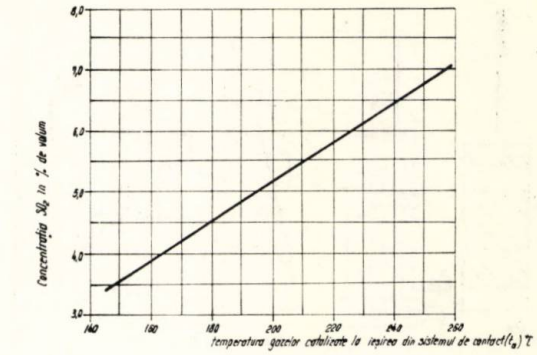


Fig. 2. Variația concentrației SO_2 în gaze (a) în funcție de t_a în regim autoterm pentru contactul simplu.

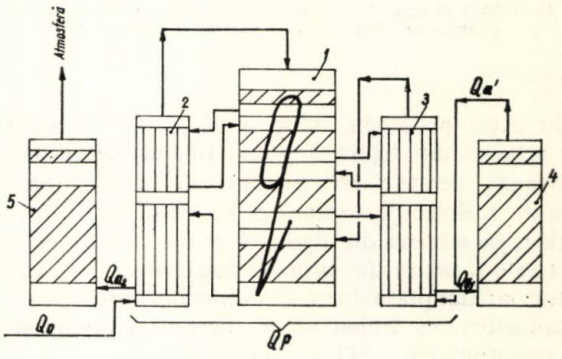


Fig. 3. Schema instalației de oxidare a SO_2 prin dublu contact cu absorbția intermediară după stratul III de catalizator:

1 — sobă de oxidare; *2,3* — schimbător de căldură etajat; *4* — turn de absorbție intermediar; *5* — turn de absorbție final.

dublu contact se prelucrează prin două scheme ale sistemului de contact arătate în figurile 3 și 4.

După schema din figura 3 în care absorbția intermediară a SO_3 format are loc după stratul al III-lea de catalizator, se prelucrează gaze sulfuroase care au un conținut de SO_2 cuprins între 8,5 și 9 %.

După schema din figura 4 în care absorbția intermediară a SO_2 format are loc după stratul al II-lea de catalizator, se prelucrează gaze sulfuroase care au un conținut de SO_2 cuprins între 5,6 și 8,5 %.

Prin procedeul cu dublu contact se obține un randament de transformare a SO_2 în SO_3 de 99,5 %.

Bilanțul general de căldură al sistemului cu dublu contact în regim autoterm este dat de relația:

$$Q_0 + Q_{a'} + Q_r = Q_{a_1} + Q_{a_2} + Q_p \tag{17}$$

unde:

$Q_{a'}$ este cantitatea de căldură introdusă în sistemul de contact odată cu gazele care părăsesc absorbția intermediară, kcal;

Q_{a_1} — cantitatea de căldură conținută de gazele care intră în treapta intermediară de absorbție, kcal;

Q_{a_2} — cantitatea de căldură conținută de gazele care părăsesc sistemul de contact, intrînd în treapta finală de absorbție, kcal.

Q_0, Q_r și Q_p au aceleași semnificații ca și în cazul contactului simplu.

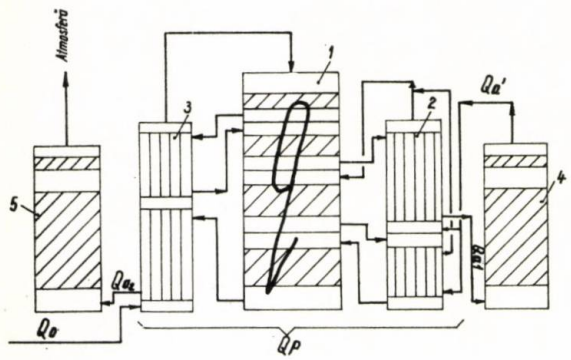


Fig. 4. Schema instalației de oxidare a SO_2 prin dublu contact cu absorbția intermediară după stratul II de catalizator:

1 — sobă de oxidare; *2, 3* — schimbător de căldură etajat; *4* — turn de absorbție intermediar; *5* — turn de absorbție final.

În acest procedeu avînd două trepte de contact (în schema din figura 3 prima treaptă de contact o formează primele trei straturi de catalizator, iar treapta a doua de contact o formează stratul al patrulea; în schema din figura 4 prima treaptă de contact este formată din primele două straturi de catalizator, iar treapta a doua, din ultimele două straturi de catalizator), va trebui să se lucreze cu două grade de transformare a SO_2 în SO_3 și anume:

x_1 — gradul de transformare a SO_2 în SO_3 după prima treaptă de contact;

x_2 — gradul final de transformare a SO_2 în SO_3.

Ținînd seama de relația (2), volumul de gaze după primul contact (v_1) va fi:

$$v_1 = \frac{70}{a} - \frac{0{,}35x_1}{100} \tag{18}$$

Volumul de SO_3 format după primul contact (v_{ISO_3}) va fi:

$$v_{ISO_3} = \frac{0{,}7x_1}{100} \tag{19}$$

Volumul de gaze după absorbția intermediară (v_a) va fi:

$$v_a = \frac{70}{a} - \left(\frac{0{,}35x_1}{100} + \frac{0{,}7x_1}{100}\right) = \frac{70}{a} - \frac{1{,}05x_1}{100} \tag{20}$$

Volumul de gaze după a doua treaptă de contact (v_{II}) va fi:

$$v_{II} = \frac{70}{a} - \frac{1{,}05x}{100} - \frac{0{,}35\,(x_2 - x_1)}{100} = \tag{21}$$

$$= \frac{70}{a} - \frac{0{,}7x_1}{100} - \frac{0{,}35x_2}{100}$$

Volumul de gaze rămas după absorbția finală (v_f) va fi:

$$v_f = \frac{70}{a} - \frac{0{,}7x_1}{100} - \frac{0{,}35x_2}{100} - \frac{0{,}7\,(x_2 - x_1)}{100} = \tag{22}$$

$$= \frac{70}{a} - \frac{1{,}05x_2}{100}$$

Ținînd seama de relațiile (2), (8), (18), (19), (20) și (21) și făcînd înlocuirile necesare, relația bilanțului general de căldură în regim autoterm (17) devine:

$$\frac{70}{a} cp_0 t_0 + \left(\frac{70}{a} - \frac{1{,}05x_1}{100}\right) cp_{a'} t_{a'} + q\frac{x_2}{100} =$$

$$= \left(\frac{70}{a} - \frac{0{,}35x_1}{100}\right) cp_{a_1} t_{a_1} + \left(\frac{70}{a} - \frac{0{,}7x_1}{100} - \right. \tag{23}$$

$$\left. - \frac{0{,}35x_2}{100}\right) cp_{a_2} t_{a_2} + \frac{70}{a} cp_p t_p$$

unde:

$t_{a'}$, $cp_{a'}$ este temperatura, °C, respectiv căldura specifică a gazelor care intră în treapta a doua de contact (după absorbția intermediară), kcal/Nm³.°C;

t_{a1}, cp_{a1} — temperatura, °C, respectiv căldura specifică a gazelor catalizate care intră în treapta intermediară de absorbție, kcal/Nm³.°C;

t_{a2}, cp_{a2} — temperatura °C, respectiv căldura specifică a gazelor care părăsesc sistemul de contact și intră în treapta finală de absorbție, kcal/Nm³.°C.

În procesul de proiectare, din motive atît de simetrie, cît și de simplificare, se ia: $t_{a_1} = t_{a_2} = t_a$.

În acest caz relația (23) devine:

$$\frac{70}{a} cp_0 t_o + \left(\frac{70}{a} - \frac{1{,}05x_1}{100}\right) cp_{a'} t_{a'} + q\frac{x_2}{100} = t_a\left[\left(\frac{70}{a} - \right.\right.$$

$$\left. - \frac{0{,}35x_1}{100}\right)\cdot cp_{a_1} + \left(\frac{70}{a} - \frac{0{,}7x_1}{100} - \right. \tag{24}$$

$$\left.\left. - \frac{0{,}35x_2}{100}\right) cp_{a_2}\right] + \frac{70}{a} cp_p t_p$$

Din această relație se determină valoarea concentrației bioxidului de sulf în regim autoterm (a):

$$a = \frac{70\,[t_a\,(cp_{a_1} + cp_{a_2}) -}{q\frac{x_2}{100} - \frac{1{,}05x_1}{100} cp_{a'} t_{a'} +}$$

$$\frac{- cp_0 t_0 - cp_{a'} t_{a'} + cp_p t_p]}{+ t_a\left[\frac{0{,}35x_1}{100} cp_{a_1} + \frac{0{,}7x_1}{100} + \frac{0{,}35x_2}{100} cp_{a_2}\right]} \tag{25}$$

În această relație mărimile: t_0, t_p, $t_{a'}$, cp_0, cp_p, cp_{a1}, cp_{a2}, x_1 și x_2 sînt aproximativ constante și variază în limitele:

t_o = 55—60°C
t_p = 15°C
$t_{a'}$ = 75—80°C
cp_0 = 0,32 — 0,325 kcal/Nm³.°C
cp_p = 0,37 — 0,38 kcal/Nm³.°C
$cp_{a'}$ = 0,31 — 0,315 kcal/Nm³.°C
cp_{a_2} = 0,3145 — 0,315 kcal/Nm³.°C
x_1 = 94 — 95%
x_2 = 99,5 — 99,6%

Înlocuind în relația (25) valorile (maxime) de mai sus, se obține:

$$a \cong \frac{t_a\,(cp_{a_1} + 0{,}315) - 39}{9{,}6 + \frac{t_a}{70}\,(0{,}31\,cp_{a_1} + 0{,}32)} \tag{26}$$

În mod obișnuit compoziția gazelor sulfuroase care trebuie prelucrate se dă ca dată de bază, astfel că trebuie să se determine valoarea lui t_a pentru ca sistemul de contact să funcționeze în regim autoterm.

În această situație se va putea utiliza relația:

$$t_a \cong \frac{9{,}6a + 39}{cp_{a_1} + 0{,}315 - \frac{a}{70}(0{,}31\ cp_{a_1} + 0{,}32)} \qquad (27)$$

Valorile a și t_a din relațiile de mai sus se determină prin calcule succesive, avîndu-se în vedere că t_a poate lua valori între 150 și 220°C în funcție de concentrația SO_2 în gaze (a).

Pentru determinarea valorii t_a se calculează inițial o valoare pentru cp_{a_1} la o temperatură t_a presupusă.

În cazul în care valoarea t_a determinată diferă de cea presupusă, atunci calculul lui cp_{a_1} se repetă la temperatura t_a, cu ajutorul căreia se calculează apoi noua valoare pentru t_a etc.

Din două sau trei calcule succesive, se determină valoarea aproximativ exactă a lui t_a pentru o anumită compoziție a amestecului gazos.

Pentru calculul concentrațiilor componenților amestecului gazos în punctele principale ale sistemului în cazul gazelor provenite de la arderea piritei se pot utiliza relații similare cu (13), (14), (15), (16) în care la numărător intervine gradul de transformare x care se realizează în punctul respectiv, iar ca numitor, una din relațiile (18), (20), (21), (22) în funcție de punctul în care se dorește determinarea compoziției amestecului gazos.

În graficul din figura 5 se arată variația temperaturii gazelor catalizate (t_a) care părăsesc sistemul de contact intrînd în treptele respective de absorbție în funcție de concentrația bioxidului de sulf în amestecul gazos (a). Din acest grafic se observă că în regim autoterm, pentru $t_a = 150$°C, concentrația SO_2 în gaze (a) trebuie să fie de minimum 5,6%. Odată cu creșterea valorii lui t_a crește și concentrația SO_2 în amestecul gazos, astfel încît pentru $a = 9\%$, t_a devine circa 207°C. Odată însă cu scăderea valorilor lui a și t_a spre limitele lor inferioare, cresc suprafețele de schimb de căldură din sistemul de contact. De aici rezultă concluzia că, cu cît conținutul de SO_2 în gazele care trebuie prelucrate va fi mai scăzut, cu atît ansamblul de contact care ar urma să lucreze în regim autoterm va fi mai voluminos și deci și efortul de investiții pentru realizarea lui va fi mai mare.

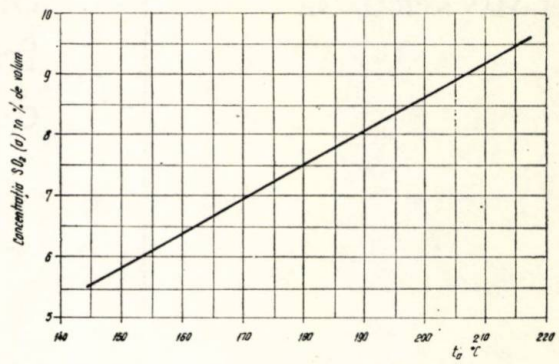


Fig. 5. Variația concentrației SO_2 (a) în funcție de temperatura gazelor care părăsesc sistemul de contact (t_a) în regim autoterm pentru contactul dublu.

3. Concluzii

În această lucrare s-au determinat relațiile dintre factorii care condiționează regimul autoterm din sistemele de contact ale instalațiilor de acid sulfuric. După cum s-a văzut, regimul autoterm este condiționat în final de diferența mai multor călduri, preponderente fiind căldura de reacție și căldura care se pierd în sistemul de absorbție.

Relațiile determinate pentru cele două procedee, respectiv pentru contactul simplu și contactul dublu, pot servi drept relații de bază în calculele de optimizare a sistemelor de contact pentru diversele compoziții de gaze pe care urmează să le prelucreze.

Desigur că prelucrarea unor gaze sulfuroase preparate în mod special pentru fabricarea acidului sulfuric, respectiv prăjirea piritelor, prăjirea sulfurilor metalelor neferoase etc., se face în instalațiile cele mai economice, întrucît conținutul de SO_2 și de oxigen din acestea se reglează la valoarea optimă pentru proces.

În cazul prelucrării, însă, în acid sulfuric a unor gaze sulfuroase provenite de la benzile de aglomerare, convertizoare sau cuptoare cu vatră pentru obținerea masei cuprifere, datorită compoziției lor, problemele care se pun în rezolvarea acestor sisteme de contact sînt destul de complexe. În aceste situații relațiile dintre factorii care condiționează regimul autoterm determinate în această lucrare devin foarte importante, întrucît ele servesc atît la dimensionarea tehnologică a sistemelor de contact, cît și la optimizarea lor din punct de vedere tehnico-economic.

Bibliografie

1. Waeser, B., Handbuch der Schwefelsäurefabrication, Braunschweig, 1930, p. 1492.
2. Malin, K. M., Spravocinik Sernokislotcika, izd. Himia, Moskva, 1971, p. 501.

▲ ▲ ▲

ALEXANDRU ISOPESCU
OCTAVIAN SMIGELSCHI

Studiu experimental asupra fracției de goluri în straturi de bule

D.C. 66. 069

An experimental investigation regarding the dependence of void fraction in a water-air system on superficial velocity, column diameter, and bubbling orifice size is carried out. Simultaneously, the axial distribution of the void fraction is determined. The main experimental results are commented and correlated with good accuracy by criterial equations.

Datorită suprafeței mari de contact între faze, intensității proceselor de transfer și mai ales simplității lor, coloanele cu barbotare sînt din ce în ce mai des utilizate în industria chimică nu numai drept aparate de absorbție, ci și ca reactoare gaz-lichid în procese chimice și biochimice.

Unul dintre parametrii importanți ai stratului de bule, de care depinde atît timpul de staționare a bulelor, cît și suprafața specifică de contact, este fracția de goluri sau de bule, ε, definită ca raportul dintre volumul ocupat de faza gazoasă și volumul stratului de bule. Fracția de goluri este determinată de viteza fictivă v_F (debitul specific) al fazei gazoase și de viteza ascensională v_B a ansamblului de bule:

$$\varepsilon = \frac{v_F}{v_B} \tag{1}$$

Viteza ascensională a ansamblului de bule depinde nu numai de parametrii care condiționează mișcarea bulelor izolate ci și de caracteristicile (variabile) structurii sistemului bifazic gaz-lichid. Din acest motiv pentru calculul fracției de goluri nu se pot utiliza corelațiile existente și verificate pentru vitezele ascensionale ale bulelor individuale, ci sînt necesare informații suplimentare rezultînd din ecuații de corelare specifice.

Plecînd de la un model celular sferic, M a r u c c i [1] obține pe cale teoretică o relație între viteza ansamblului de bule și viteza ascensională a bulelor individuale:

$$v_B = v_{oB} \frac{(1 - \varepsilon)}{1 - \varepsilon^{5/3}} \tag{2}$$

Valabilitatea modelului utilizat de M a r u c c i fiind, însă, condiționată de distribuția uniformă a bulelor în spațiu, utilizarea practică a ecuației (2) este extrem de limitată.

Marea majoritate a studiilor existente în literatură referitoare la fracția de goluri sînt însă studii experimentale [2—7]. Astfel, s-a studiat dependența fracției de goluri de viteza fictivă a fazei gazoase și a fazei lichide, de caracteristicile fizice ale fluidelor (densitate, viscozitate și tensiunea superficială a fazei lichide, densitatea fazei gazoase), de diametrul bulelor din strat și de diametrul coloanei. Se constată că influența unor caracteristici cum sînt: densitatea fazei gazoase, mărimea diametrului bulelor, viteza fictivă de curgere a fazei lichide în echicurent sau contracurent cu faza gazoasă se pot considera neglijabile; se constată o variație slabă a fracției de goluri cu diametrul coloanei, variație care tinde să se anuleze odată cu creșterea diametrului. În ceea ce privește viteza fictivă a fazei gazoase, creșterea ei determină o mărire apreciabilă a fracției de goluri.

Rezultatele experimentale prezentate în literatură sînt uneori corelate în scopul obținerii unor relații pentru calculul fracției de goluri. Acestea iau în considerație numai o parte din parametri, considerînd neglijabilă influența altora. Corelația dată de H u g h m a r k [3]:

$$\varepsilon = v_F \left(\frac{62{,}8}{\rho_L} \cdot \frac{72}{\sigma} \right)^{1/3} \tag{3}$$

sau cea dată de A k i t a și Y o s h i d a [7]:

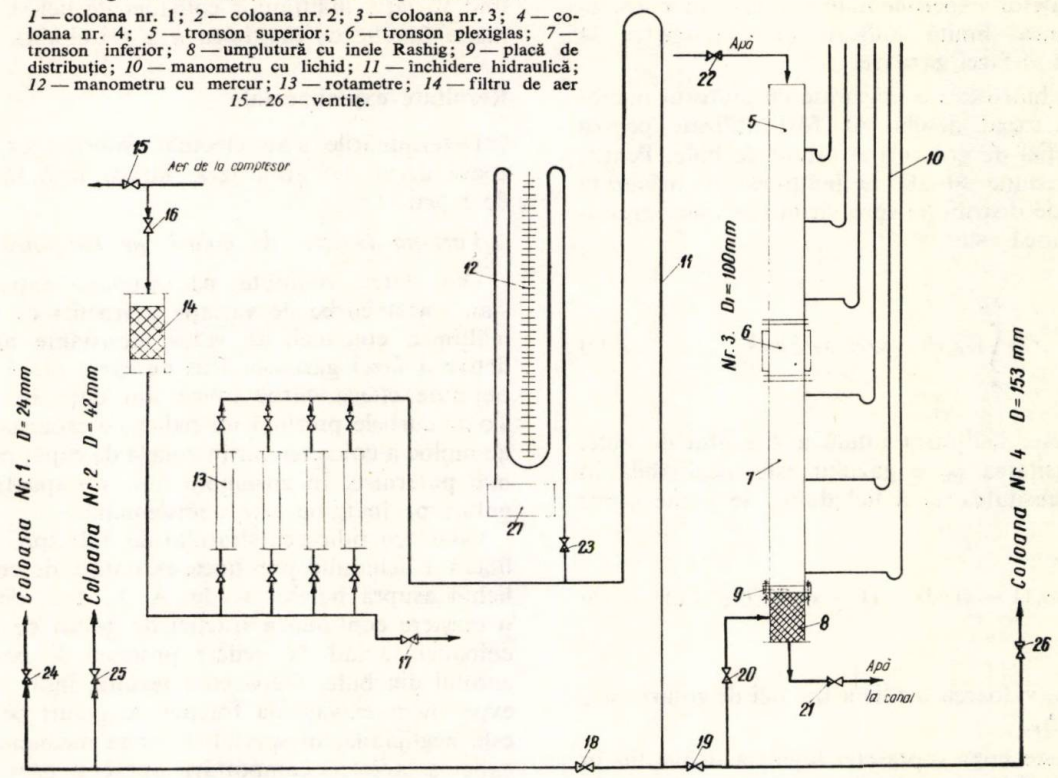
$$\frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)^4} = (gD^2 \rho_L/\sigma)^{1/8} (gD^3/\nu^2)^{1/2} (v_F/\sqrt{gD}) \tag{4}$$

sînt corelații care țin seama numai de viteza fictivă a fazei gazoase și de proprietățile fizice ale fazei lichide. Aceste relații prezintă dezavantajul de a fi verificate de datele experimentale doar pe domenii relativ restrînse, ceea ce le conferă o valoare aplicativă relativ redusă.

În această lucrare autorii își propun să obțină date experimentale suplimentare în scopul elucidării influenței unor parametri asupra fracției de goluri, stabilirii variației fracției de goluri pe înălțimea coloanei, astfel ca în final să se obțină ecuații de corelare pentru calculul fracției de goluri.

Fig. 1. Schema instalației experimentale:

1 — coloana nr. 1; *2* — coloana nr. 2; *3* — coloana nr. 3; *4* — coloana nr. 4; *5* — tronson superior; *6* — tronson plexiglas; *7* — tronson inferior; *8* — umplutură cu inele Rashig; *9* — placă de distribuție; *10* — manometru cu lichid; *11* — închidere hidraulică; *12* — manometru cu mercur; *13* — rotametre; *14* — filtru de aer *15—26* — ventile.



Instalația experimentală și modul de lucru

Instalația experimentală a fost astfel concepută încît să permită urmărirea dependenței fracției de goluri pe înălțimea coloanei, în funcție de viteza fictivă a fazei gazoase pentru diferite diametre de coloană și dimensiuni ale orificiilor de formare a bulelor.

Schema de principiu a instalației experimentale este prezentată în figura 1, iar caracteristicile constructive ale coloanelor sînt date în tabelul 1.

Coloanele sînt formate din tronsoane asamblate între ele prin flanșe. Între tronsonul inferior, ce joacă rol de cameră de distribuție a fazei gazoase, și tronsonul următor este montată o placă de distribuție. Pentru a urmări modul cum variază fracția de goluri cu diametrul orificiilor de distribuție a gazului s-au utilizat plăci de bronz sinterizat cu orificii de 0,1 mm diametru și plăci din PVC prevăzute cu găuri uniform distribuite pe întreaga suprafață. Diametrele utilizate au fost 0,1; 1 și 10 mm (un singur orificiu central). Numărul de găuri corespunzător fiecărui diametru a fost calculat astfel încît viteza în secțiunea minimă pentru un debit dat să fie constantă și independentă de diametrul orificiilor din placa de distribuție.

Tronsonul de mijloc al coloanelor s-a confecționat din plexiglas transparent pentru a se putea urmări vizual sau prin fotografiere comportarea stratului de bule. Restul tronsoanelor au fost prevăzute, la distanțe aproximativ egale, cu prize pentru măsurarea presiunii exercitate de lichid, la diferite înălțimi ale coloanei. Prima priză de presiune este montată chiar deasupra sistemului de distribuție. Presiunea indicată de manometrul cuplat la ea este presiunea exercitată de lichidul aflat în coloană în timpul unei determinări experimentale, ceea ce ar însemna că presiunea indicată de acest manometru ar rămîne constantă în tot timpul funcționării instalației, independent de viteza gazului. În practică se produce însă o ușoară scădere a presiunii indicate de acest manometru, datorită efectelor de ejector pe care le provoacă faza gazoasă la intrarea în coloană imediat deasupra sistemului de distribuție. Acest efect crește odată

Tabelul 1

Coloane	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Diametrul interior, mm	24	42	100	153
Înălțimea, mm	2 500	3 500	3 500	2 500
Materialul din care este confecționată	sticlă	PVC	PVC	sticlă
Nr. tronsoane	3	4	4	3

cu creşterea debitului de gaz. Din acest motiv în corelarea datelor experimentale s-a luat în consideraţie presiunea—limită indicată de manometru la un debit nul al fazei gazoase.

Presiunile hidrostatice măsurate cu ajutorul manometrelor cu capăt deschis au fost utilizate pentru calculul fracţiei de goluri a stratului de bule. Pentru priza de presiune situată la înălţimea h, măsurată de la placa de distribuţie spre vîrful coloanei, presiunea hidrostatică este:

$$p = \int_{h}^{h_T} [\rho_L (1 - \varepsilon) + \rho_g \varepsilon] g \, dh \qquad (5)$$

în care h_T este înălţimea totală a stratului de bule. Întrucît densitatea ρ_g a gazului este neglijabilă în raport cu densitatea ρ_L a lichidului, se poate scrie:

$$p = \int_{h}^{h_T} \rho_L (1 - \varepsilon) g dh = (1 - \bar{\varepsilon}) \rho_L g (h_T - h) \qquad (6)$$

în care $\bar{\varepsilon}$ este valoarea medie a fracţiei de goluri între cotele h şi h_T.

Dacă H este cota suprafeţei libere a lichidului în tubul manometric, cu priză la cota h, se obţine, în cazul în care se utilizează drept lichid manometric lichidul din coloană:

$$\frac{p}{\rho_L g} = (1 - \bar{\varepsilon}) (h_T - h) = H - h \qquad (7)$$

De unde, pentru fracţia medie de goluri pe porţiunea cuprinsă între cota h şi suprafaţa stratului de bule, se obţine:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h_T - H}{h_T - h} \qquad (8)$$

Fracţia locală de goluri este deci:

$$\varepsilon = \frac{dH}{dh}, \qquad (9)$$

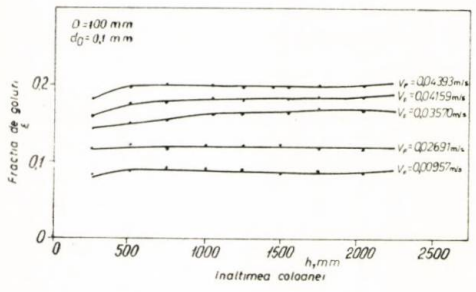


Fig. 2. Variaţia fracţiei de goluri pe înălţimea coloanei pentru diferite viteze fictive ale aerului.

şi se obţine din derivarea grafică a curbei reprezentînd variaţia înălţimilor coloanei de lichid în manometre funcţie de înălţimea h a prizelor de presiune.

Rezultate experimentale

Determinările s-au efectuat folosind ca fază gazoasă aerul din atmosferă, iar ca fază lichidă apa de reţea.

Variaţia fracţiei de goluri pe înălţimea coloanei

Din datele obţinute pe instalaţia experimentală s-au trasat curbe de variaţie a fracţiei de goluri pe înălţimea coloanei, la valori constante ale vitezei fictive a fazei gazoase. Din numărul mare de curbe obţinute cîteva curbe tipice sînt date în figura 2. Toate curbele prezintă un palier corespunzător zonei de mijloc a coloanei, iar în zonele de capăt perturbaţii mai puternice. În ansamblu însă variaţia fracţiei de goluri pe înălţime este neînsemnată.

Odată cu ridicarea stratului de bule spre suprafaţa liberă a lichidului presiunea exercitată de coloana de lichid asupra bulelor scade. Ar fi, deci, de aşteptat o creştere continuă a fracţiei de goluri pe înălţimea coloanei, avînd în vedere procesul de expandare a aerului din bule. După cum rezultă, însă, din datele experimentale, variaţia fracţiei de goluri pe înălţime este neglijabilă, în special, în zona mediană. O aplicaţie a acestei comportări aparent paradoxală a straturilor de bule poate fi întrevăzută dacă se ţine seama de creşterea pe înălţime a vitezei ascensionale a stratului de bule determinată de mărirea diametrului mediu al bulelor prin expandare şi coalescenţă şi de intensificarea curenţilor de circulaţie internă.

Din examinarea comparativă a curbelor de variaţie a fracţiei de goluri pe înălţime, pentru coloane de diferite diametre, se constată că odată cu creşterea diametrului coloanei variaţia fracţiei de goluri pe înălţime este mai mică. Această comportare poate fi explicată dacă se ţine seama de faptul că, odată cu creşterea diametrului coloanei, curenţii de circulaţie şi procesele de coalescenţă se intensifică.

În literatură în majoritatea cazurilor fracţia de goluri se determină ca o valoare medie pe întreaga coloană. Existenţa unui palier în curbele de variaţie a fracţiei de goluri pe înălţime justifică într-o oarecare măsură utilizarea unei valori medii a fracţiei de goluri pe întreaga coloană. Cu toate acestea, faptul că în calcul se iau în considerare valorile fracţiei de goluri de pe palier, eliminînd efectele de capăt, permite o corelare mult mai precisă a datelor.

În această lucrare corelările s-au realizat folosind valoarea de palier a fracţiei de goluri.

Dependenţa fracţiei de goluri de viteza fictivă a fazei gazoase

În figura 3 sînt prezentate curbele de variaţie a fracţiei de goluri în funcţie de viteza fictivă a fazei gazoase pentru cele patru diametre de coloană. Curbele obţinute sînt similare celor întîlnite în literatură [3, 4 şi 7].

Pentru fiecare curbă se observă delimitarea a două domenii distincte, din punctul de vedere al variaţiei fracţiei de goluri, în funcţie de viteza fictivă a fazei gazoase.

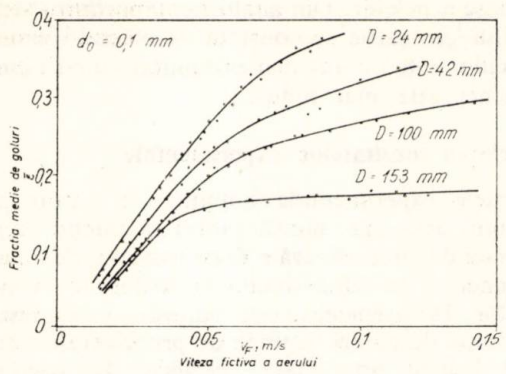


Fig. 3. Variația fracției de goluri cu viteza fictivă a aerului pentru diferite diametre de coloană.

Primul domeniu, corespunzător unor viteze fictive ale fazei gazoase mai mici de 0,04 m/s, este caracterizat printr-o creștere liniară a fracției de goluri. Pe acest domeniu viteza ascensională a stratului de bule se menține în medie constantă cu toate că viteza fictivă a fazei gazoase crește.

Cel de-al doilea domeniu corespunde unor viteze ale fazei gazoase mai mari de 0,04 m/s. Pe acest domeniu fracția de goluri tinde asimptotic către o valoare constantă. Spre deosebire de primul domeniu în acest caz viteza ascensională a stratului de bule crește continuu, ceea ce reiese din curbele prezentate în figura 4.

Diferența calitativă dintre cele două domenii este determinată de configurația stratului de bule [2].

Astfel, la densități mici ale bulelor în strat, acestea se dispersează uniform în tot volumul stratului de bule, ca urmare a efectului de pană al lichidului între două bule. În această situație viteza ascensională a stratului de bule poate fi comparată cu cea a unei bule izolate.

Slaba tendință de scădere a vitezei ascensionale la începutul primului domeniu este în concordanță calitativă cu modelul teoretic dedus de M a r u c c i [1].

În cel de-al doilea domeniu, la densități mari ale bulelor în strat, aranjamentul izotrop al bulelor nu mai este stabil, acestea așezîndu-se de preferință în lanțuri sau roiuri. Un astfel de aranjament permite în principiu ca, indiferent de debitul gazului, fracția de bule a stratului să rămînă practic constantă. Într-adevăr, dispunerea neuniformă a bulelor generează curenți interni de circulație în lichid, zonele din jurul lanțurilor de bule formînd curenți ascendenți de lichid, ca urmare a densității mai scăzute în raport cu regiunile învecinate. Prin urmare la viteza ascensională a bulelor se adaugă viteza curentului ascendent care este cu atît mai mare cu cît debitul gazului este mai mare. În afară de aceasta trebuie să se țină seama și de faptul că viteza colectivă de deplasare a unor roiuri de bule este sensibil mărită față de cea a unor bule individuale datorită micșorării rezistenței hidrodinamice.

Variația vitezei ascensionale cu debitul specific de gaz nu poate fi pusă pe seama modificării dimensiunilor bulelor. Astfel din analiza fotografiilor efectuate s-a constatat că variația diametrului mediu al bulelor din strat în funcție de viteza fictivă a fazei gazoase pentru un diametru de coloană și un sistem de distribuție dat este neînsemnată. Curba de variație prezintă un maxim puțin pronunțat pentru viteze fictive corespunzătoare începutului celui de-al doilea domeniu. După atingerea valorii maxime diametrul bulelor scade spre valoarea inițială, rămînînd apoi constant indiferent de mărimea valorii vitezei fictive a fazei gazoase.

Influența diametrului coloanei asupra fracției de goluri

Din analiza curbelor din figura 3 se constată o influență puternică a diametrului coloanelor asupra fracției de goluri. Totodată influența diametrului se manifestă diferit în funcție de domeniul de viteze fictive ale fazei gazoase. Acest lucru nu este redat de corelațiile existente în literatură, pentru calculul fracției de goluri, de pildă, ecuațiile (2) și (3).

Pe primul domeniu, se constată că influența diametrului coloanei are un caracter asimptotic, după cum rezultă din curba redată în figura 5. Din alura curbei se observă că de la un anumit diametru al coloanei influența acestuia dispare ceea ce justifică parțial datele din literatură conform cărora corelațiile propuse pentru fracția de goluri nu includ diametrul coloanei printre parametrii semnificativi.

În ceea ce privește cel de-al doilea domeniu se observă o scădere amplificată a fracției de goluri, odată cu creșterea diametrului.

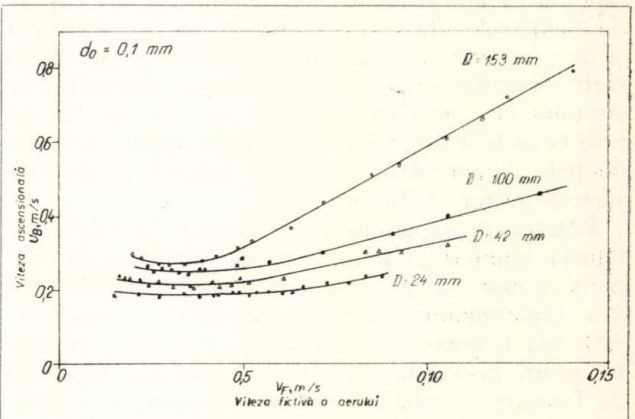


Fig. 4. Variația vitezei ascensionale a stratului de bule cu viteza fictivă a aerului pentru diferite diametre de coloană.

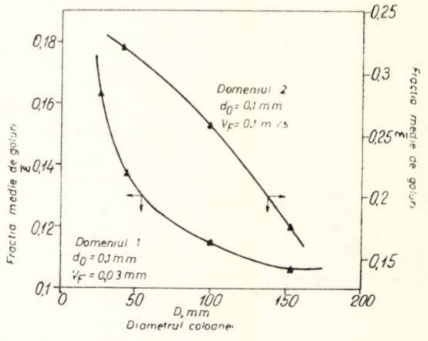


Fig. 5. Variația fracției de goluri cu diametrul coloanei pentru două viteze fictive corespunzătoare celor două domenii.

Variația deosebită pe cele două domenii a fracției de goluri în funcție de diametrul coloanei se poate explica dacă se ține seama de structura stratului de bule. Astfel pe primul domeniu, unde bulele sînt uniform distribuite în secțiune, se poate face o analogie cu curgerea lichidelor peste un strat granular, unde efectele de perete scad odată cu creșterea raportului dintre diametrul coloanei și diametrul granulelor (respectiv diametrul bulelor). Deci, se poate presupune că la rapoarte de ordinul a 30 sau 40 între diametrul coloanei și diametrul bulelor influența diametrului coloanei să nu mai fie sesizată.

Pentru cel de-al doilea domeniu, unde bulele sînt grupate în pachete sau roiuri, influența diametrului coloanei este esențială, deoarece determină spectrul de viteze al curenților de circulație ce se formează, și ca atare viteza absolută ascensională a stratului de bule, deci și fracția sa de goluri. Este totuși de așteptat ca la valori foarte mari ale diametrului coloanei în raport cu dimensiunile celulelor de circulație formate, influența diametrului coloanei să devină neglijabilă.

Influența dimensiunilor orificiului de formare a bulelor asupra fracției de goluri

Structura stratului de bule este caracterizată prin densitatea bulelor de gaz și prin distribuția dimensiunilor acestora. Ar rezulta deci că distribuția dimensiunilor bulelor sau, mai puțin exact, diametrul mediu al bulelor reprezintă unul din parametrii de corelare pentru comportarea stratului de bule. Datorită însă faptului că dimensiunile bulelor nou formate depind de diametrul orificiului de formare, de viteza gazului și de proprietățile fizice ale sistemului, ultimii parametri regăsindu-se și în corelarea proprietăților stratului în raport cu structura sa, este mai comod a se considera drept factor al proprietăților stratului de bule diametrul orificiului de formare și nu diametrul mediu al bulelor.

Rezultatele experimentale efectuate indică o influență importantă a diametrului orificiului de formare asupra fracției de goluri. Din figura 6 în care sînt reprezentate datele corespunzînd coloanei de 100 mm diametru se constată o creștere a fracției de goluri pe măsura scăderii diametrului orificiului de formare a bulelor. Această tendință de variație este determinată de scăderea diametrului bulelor, deci de scăderea corespunzătoare a vitezei ascensionale odată cu micșorarea diametrului orificiului de formare a bulelor. Din analiza comportării sistemelor de altă geometrie se constată că efectul diametrului orificiilor este cu atît mai pronunțat cu cît diametrul coloanei este mai redus.

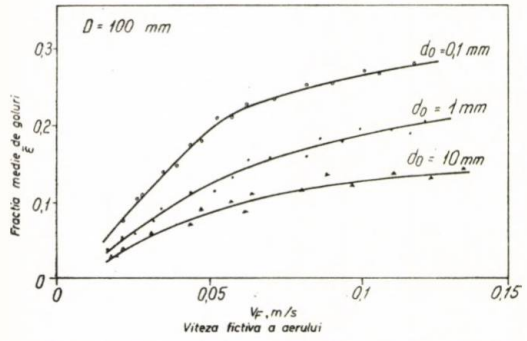


Fig. 6. Variația fracției de goluri cu viteza fictivă a aerului pentru diferite dimensiuni ale orificiului sistemului de distribuție a aerului.

Corelarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale obținute de autori pentru sistemul aer—apă, indică faptul că fracția de goluri depinde de viteza fictivă a fazei gazoase, de diametrul coloanei și de dimensiunile orificiilor de formare a bulelor. De asemenea, este natural să se presupună că fracția de goluri depinde de proprietățile fizice ale fazei lichide prin masa specifică ρ_L viscozitatea dinamică η, tensiunea superficială σ, precum și de accelerația gravitațională g. Rezultatele experimentale ale altor cercetători [7], precum și o analiză a mecanismului proceselor hidrodinamice din stratul de bule permit neglijarea influenței proprietăților fizice ale fazei gazoase și a vitezei fictive a fazei lichide (în cazul în care aceasta este mică în raport cu viteza ascensională a bulelor).

Analiza dimensională a procesului pentru fracția de goluri duce la o dependență de tipul:

$$\varepsilon = f\left(N_{Fr},\ N_{Ga},\ N_{Bo},\ \frac{D}{d}\right) \tag{10}$$

în care:

$$N_{Fr} = \frac{v_F}{\sqrt{gD}}, \tag{11}$$

$$N_{Ga} = \frac{gD^3\rho^2}{\eta^2}, \tag{12}$$

$$N_{Bo} = \frac{gD^2}{\sigma}, \tag{13}$$

Informațiile existente privind influența într-o măsură mai mică a proprietăților fizice asupra fracției de goluri sugerează simplificarea relației (10) prin introducerea unui singur număr adimensional care să caracterizeze natura fizică a lichidului:

$$N_P = \frac{(N_{Bo})^2}{(N_{Ga})^3} = \frac{g\eta^4}{\rho\sigma^3} \tag{14}$$

Pentru a reprezenta mai fidel variația asimptotică a fracției de goluri în raport cu viteza fictivă, se utilizează o corelație empirică de tipul celei folosite de Akita și Yoshida [7]:

$$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^4} = C\,(N_{Fr})^{\alpha}\,(N_P)^{\beta}\left(\frac{D}{d}\right)^{\gamma} \tag{15}$$

Constantele ecuației (15) au fost determinate din datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate. Întrucît experiențele proprii s-au referit doar la sistemul apă—aer, pentru determinarea exponentului β s-au folosit și datele experimentale din literatură pentru sistemul glicol—aer [7]. Ecuația obținută:

$$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^4} = 30{,}41\,(N_{Fr})^{0{,}9405}\,N_P)^{0{,}123}\left(\frac{D}{d}\right)^{0{,}303} \tag{16}$$

reprezintă datele experimentale cu o abatere medie de 4,33%, abaterea maximă fiind de 11,9%, în inter-

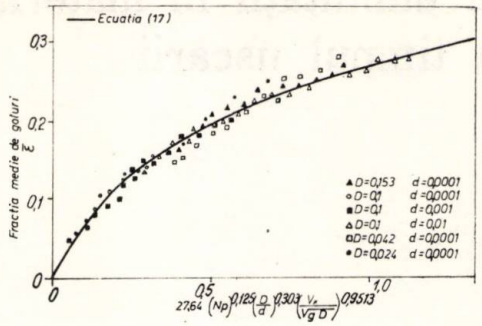


Fig. 7. Verificarea ecuației (16) de către datele experimentale.

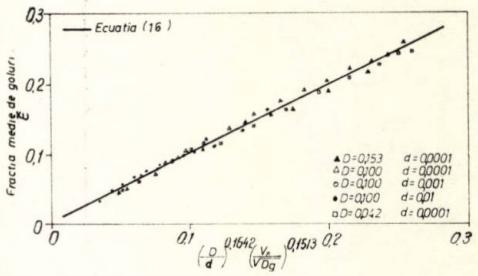


Fig. 8. Verificarea ecuației (17) de către datele experimentale.

valul vitezelor fictive de la 0,01 la 0,14 m/s, al diametrelor de coloane cuprinse între 24 mm și 153 mm și al diametrelor de orificii cuprinse între 0,1 mm și 10 mm. Valoarea redusă a exponentului numărului N_p din ecuația (16) justifică în mare măsură aproximația făcută prin comasarea a două criterii adimensionale.

Pentru sistemul apă—aer și în domeniul vitezelor specifice mai mici de 0,06 m/s, datele experimentale proprii pot fi corelate mai simplu și în același timp mai exact prin ecuația:

$$\varepsilon = 0{,}91\,(N_{Fr})^{0{,}9513}\left(\frac{D}{d}\right)^{0{,}1642} \qquad (17)$$

a cărei abatere maximă nu depășește 3,72%, abaterea medie fiind de 1,03%.

Concluzii

Principalele observații experimentale noi și rezultatele obținute sînt următoarele:

a. Fracția de goluri este practic constantă pe înălțimea coloanei, exceptînd zonele de capăt.

b. Influența diametrului orificiului de formare a bulelor este sensibilă, mai ales la diametre mici ale coloanelor.

c. Fracția de goluri depinde în mod semnificativ de diametrul coloanei. Această dependență este diferită în funcție de domeniul de viteze fictive ale fazei gazoase.

d. Diametrul mediu al bulelor este puțin influențat de viteza fictivă a gazului.

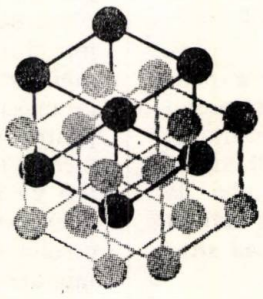
e. Datele experimentale privind fracția de goluri sînt bine corelate de ecuațiile (16) și (17).

Notații

D	— diametrul coloanei
d	— diametrul orificiului sistemului de distribuție a gazului
g	— accelerația gravitațională
H	— înălțimea suprafeței libere a lichidului din tubul manometric
h	— înălțimea la care este situată priza manometrului
h_T	— înălțimea totală a stratului de bule
N_{Bo}	— numărul lui Bond
N_{Ga}	— numărul lui Galileu
N_{Fr}	— numărul lui Froude
N_P	— număr ce caracterizează natura fizică a lichidului
p	— presiunea hidrostatică
v_F	— viteza fictivă a fazei gazoase
v_B	— viteza ascensională a ansamblului de bule
v_{oB}	— viteza ascensională a bulei individuale
ε	— fracția de goluri
$\bar{\varepsilon}$	— fracția de goluri medie
ρ_L	— densitatea fazei lichide
ρ_g	— densitatea fazei gazoase
σ	— tensiunea superficială a fazei lichide
η	— viscozitatea dinamică a fazei lichide
ν	— viscozitatea cinematică a fazei lichide
C, α, β, γ	— constante adimensionale

Bibliografie

1. Marucci, G., Ind. Eng. Chem. Fundam. **4**, 1965, p. 224.
2. Smigelschi, O., St. cerc. chim. **15**, 1967, p. 677.
3. Hughmark, G. A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **6**, 1962, p. 218.
4. Nicklin, D. J., Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 693.
5. Towell, G. D., Strand, C. P., Ackerman, G. A., Am. Inst. Chem. Eng. — Symposium Series, 1965, p. 10.
6. Fair, J. R., Lambright, A. J., Andersen, J. W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **1**, 1962, p. 33.
7. Akita, K., Yoshida, F., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **12**, 1973, p. 76.
8. Calderbank, D. H., Chem. Eng., **3**, 1967, p. 158.
9. Waslo, S., Gal, B., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 1431.



GHEORGHE CRISTIAN
RADU Z. TUDOSE

Migrarea umidității în materialele solide în timpul uscării

D.C. 66.093.2:678.746.22

In the present paper the humidity distribution curves in layers consisting in polystyrene pearl are shown. The coefficient of humidity migration in liquid state has been determined by means of these curves.

Materialele solide posedă un număr mare de pori de diverse dimensiuni, în care este posibilă deplasarea capilară a lichidului sau difuziunea vaporilor. Porii pot comunica între ei sau cu mediul exterior. Dacă porii sînt parțial umpluți cu lichid și au secțiunea suficient de mică, forțele de atracție la peretele materialului depășesc forțele de legătură dintre moleculele lichidului, ceea ce determină urcarea lichidului în pori. Procesul este influențat de conținutul de umiditate al materialului, de structura mediului poros, de tensiunea superficială și de viscozitatea lichidului, de temperatura agentului de uscare etc.

Deoarece structura mediului poros nu poate fi cunoscută cu exactitate, comportarea materialelor din punctul de vedere al deplasării capilare a lichidelor poate fi stabilită numai pe cale experimentală. La materialele umede se definește un coeficient de migrare a umidității pe baza căruia materialele poroase pot fi diferențiate în ceea ce privește difuziunea umidității în interiorul materialului. Coeficientul de migrare a umidității depinde de conținutul de umiditate, de temperatură și de structura capilaro-poroasă a materialului.

Deplasarea capilară a apei în medii poroase poate fi reprodusă pe un model simplu propus de K r i s c h e r [1] format dintr-un pachet de capilare cilindrice, așezate în ordinea crescătoare a razelor. Înălțimea de ridicare a apei este cu atît mai mare cu cît este mai mic diametrul capilarei.

În procesul de uscare, datorită evaporării umidității la suprafața materialului, ia naștere un gradient de umiditate pe grosimea materialului, care determină deplasarea umidității spre suprafața de uscare. În această situație este posibilă o redistribuire continuă a umidității și a efectelor capilare.

În această lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute pentru determinarea coeficientului de migrare a umidității în stare lichidă prin straturi formate din perle de polistiren cu diametrul mediu de 0,7 mm. Pentru determinarea coeficientului de difuziune a umidității în stare lichidă s-au stabilit curbele de distribuție a umidității pe înălțimea stratului la diverse intervale de timp.

1. Determinarea distribuției umidității în material

Curbele de distribuție a umidității în material s-au obținut prin două metode:

— metoda capacității electrice;

— metoda gravimetrică.

Metoda capacității electrice folosește curent alternativ de înaltă frecvență. Aceasta a fost utilizată pentru determinarea conținutului local de umiditate în procesul de uscare a materialelor [2, 3]. Principiul metodei constă în dependența constantei dielectrice a materialului poros de conținutul de umiditate. Pentru utilizarea metodei s-a construit o celulă de formă paralelipipedică din placă de polimetacrilat de metil cu dimensiuni de $150 \times 121 \times 16$ mm, deschisă la un capăt. Pe una dintre fețele interioare ale celulei s-a lipit o placă subțire din oțel crom-nichel *1*, iar pe cealaltă față interioară s-au fixat 15 plăcuțe *2*, din același oțel (fig. 1), de 7 mm lățime. Cele 15 plăcuțe au fost dispuse la o distanță de 3 mm una de alta. Celula a fost introdusă în circuitul de măsură (fig. 1).

Pentru folosirea metodei gravimetrice la determinarea conținutului local de umiditate a fost necesară confecționarea unor cilindri în care a fost introdus materialul supus uscării [4]. În acest scop s-au realizat inele din polietilenă de 5 mm înălțime, cu diametrul de 23 mm, din care s-au confecționat 7 containere de 35 mm înălțime. Unul dintre acestea este prezentat în figura 2.

Pentru determinarea variației conținutului local de umiditate în timp s-a scos din camera de uscare cîte un container cu material, s-a secționat în șapte părți, s-a cîntărit la balanța analitică, după care s-a introdus în etuvă pentru îndepărtarea restului de umiditate. În etuvă probele s-au ținut pînă au ajuns la masă constantă. Unul dintre containere a servit pentru determinarea distribuției umidității în momentul inițial. În fiecare container s-a introdus material cu aceeași umiditate inițială.

Distribuția umidității în material în timpul procesului de uscare este în funcție de coeficientul de migrare a umidității în stare lichidă, numit și coefi-

cient de difuziune. Coeficientul de migrare a umidității reprezintă cantitatea de umiditate care se deplasează în material în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, sub acțiunea unui gradient de umiditate unitar.

Pentru desfășurarea uscării, pe lîngă condițiile exterioare, coeficientul de difuziune constituie o mărime hotărîtoare. El depinde de temperatură și de conținutul de umiditate. Dependența lui de conținutul de umiditate se determină prin următoarele metode [5, 6]:

— staționare, care constau în determinarea permeabilității unei plăci corespunzătoare substanței respective;

— nestaționare, care constau în determinarea schimbării în greutate a unui material, datorită absorbției sau desorbției unui lichid;

— măsurarea profilului concentrației unui lichid într-un material după un timp stabilit.

Pentru determinarea coeficientului de migrare a umidității se pleacă de la ecuația fundamentală a transferului de masă, scrisă după o singură direcție:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\,(w)\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)\right] \tag{1}$$

Ecuația (1) poate fi integrată în anumite condiții utilizînd o variantă a transformatei Boltzman [5, 7, 8]. Pentru aceasta se face substituția:

$$y = \frac{x}{2\sqrt{\tau}}$$

Apoi:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \tau}\right)_x = -\frac{1}{4}\,\frac{x}{\sqrt{\tau^3}} = -\frac{y}{2\tau} \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \tau}\right)_x = \frac{\partial w}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial \tau} = -\frac{y}{2\tau}\cdot\frac{\partial w}{\partial y} \tag{3}$$

La fel se obține:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial w}{\partial x}\right) = \frac{1}{4\tau}\,\frac{\partial}{\partial y}\left(D\,\frac{\partial w}{\partial y}\right) \tag{4}$$

Înlocuind în ecuația (1) rezultă:

$$-2y\,\frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(D\,\frac{\partial w}{\partial y}\right) \tag{5}$$

Ecuația (5) poate fi integrată cu ajutorul condițiilor la limită, exprimate numai în funcție de y. Considerînd înălțimea probei infinit de mare și faptul că migrarea în interiorul materialului este foarte mică, se pot scrie următoarele condiții-limită:

$$\begin{aligned} &\tau = 0, \quad x > 0, \quad y = \infty \quad w = w_i \\ &\tau > 0, \quad x = 0, \quad y = 0 \quad w = w_e \end{aligned} \tag{6}$$

în care:

w_i este umiditatea inițială a probei;

w_e — umiditatea de echilibru a probei.

Prin integrarea ecuației (5) în intervalul w_i la w_x se obține:

$$-2\int_{w_i}^{w_x} y\,\mathrm{d}w = D\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}y}\right)_{w_x} \tag{7}$$

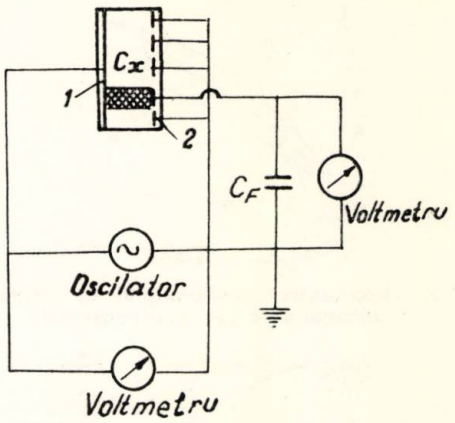


Fig. 1. Schema electrică a instalației.

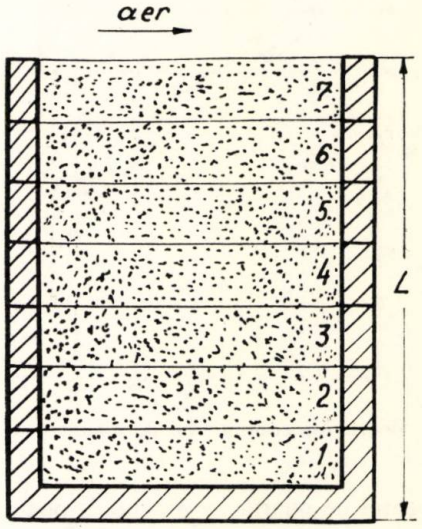


Fig. 2. Secțiune printr-un container.

Din ecuațiile (5) și (7) pentru τ = constant rezultă:

$$D_{w_x} = -\frac{1}{2\tau}\,\frac{\int_{w_i}^{w_x} x\,\mathrm{d}w}{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}\right)_{w_x}} \tag{8}$$

Coeficientul de migrare a umidității se poate determina din ecuația (8), scrisă sub forma:

$$D\,(w) = \frac{1}{2\tau}\,\frac{\Sigma\, A_j}{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}\right)_{w_x}} \tag{9}$$

în care:

$$A_j = \int_{w_{i-(j-1)\,\Delta w}}^{w_{i-j\,\Delta w}} x\,dw \tag{10}$$

pentru j = 0, 1, 2,. . .n.

Pentru utilizarea ecuației (9) se calculează suprafețele A_j, cu ecuația (10), pe intervalul Δw și gradientul de umiditate.

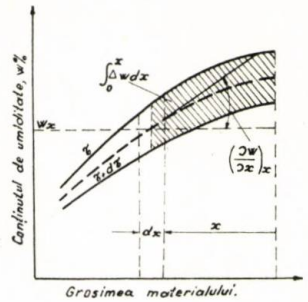


Fig. 3. Determinarea coeficientului de migrare a umidității pe cale grafo-analitică.

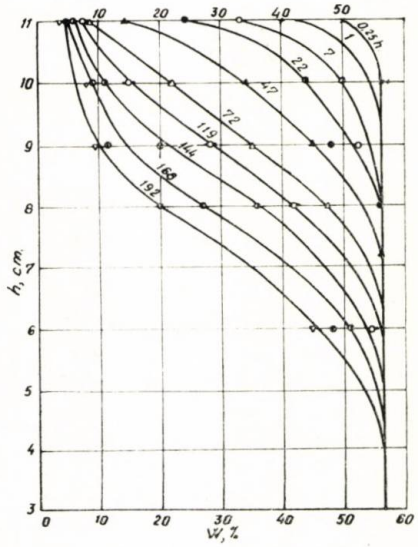


Fig. 4. Distribuția conținutului de umiditate în strat.

Coeficientul de migrare a umidității poate fi determinat și pe cale grafo-analitică [8]. Pentru aceasta se pleacă de la ecuația (1), care integrată, cu condiția $\left(\frac{\partial w}{\partial \tau}\right)_{x=0} = 0$ duce la următoarea ecuație:

$$D(w) = \frac{\int_0^x \frac{\partial w}{\partial \tau} dx}{\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x} \qquad (11)$$

Termenii care apar în ecuația (11) pot fi calculați pe cale grafo-analitică dacă se cunosc curbele de distribuție a umidității. Astfel, $\partial w/\partial \tau$ reprezintă suprafața dintre două curbe vecine și perioada de timp $d\tau$ (fig. 3).

În acest caz se poate scrie:

$$\int_0^x \left(\frac{\partial w}{\partial \tau}\right) dx = \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^x \Delta w \, dx \qquad (12)$$

Înlocuind ecuația (12) în (11) și trecînd la diferențe finite se obține:

$$D(w) = \frac{1}{\Delta \tau} \frac{\int_0^x \Delta w \, dx}{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_x} = \frac{1}{\Delta \tau} \frac{\Sigma A_i}{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_x} \qquad (13)$$

Pentru utilizarea ecuației (13) se aleg intervale Δw și $\Delta \tau$ cît mai mici, încît coeficientul de migrare a umidității în intervalul considerat să poată fi luat constant. Se calculează suprafețele A_i pe grosimea probei și se obține cantitatea de umiditate deplasată în intervalul de timp $\Delta \tau$ prin secțiunea transversală a probei. Se determină gradientul de umiditate în punctul x considerat, (fig. 3), și din ecuația (13) se află valoarea coeficientului de migrare a umidității.

2. Tehnica experimentală

Determinarea coeficientului de migrare a umidității s-a făcut utilizînd curbele de distribuție a umidității în material. Pentru obținerea acestor curbe prin metoda capacității electrice s-a folosit circuitul de măsură prezentat în figura 1. Inițial s-a procedat la etalonarea celulei prin folosirea polistirenului de umiditate cunoscută. Pe baza curbelor-etalon obținute s-a putut determina conținutul de umiditate pe înălțimea probei.

Se cunoaște că în perioada de uscare cu viteză constantă rezistența principală la transferul de masă o constituie filmul-limită de la suprafața materialului. Pentru a elimina această rezistență s-a folosit o tehnică nouă de experimentare. Pe suprafața superioară a stratului de polistiren s-a așezat un strat de silicagel care, adsorbind apa de la suprafață, a creat gradientul de concentrație pe înălțimea probei. Din timp în timp silicagelul a fost scos și cîntărit, pentru determinarea cantității de umiditate adsorbite, și înlocuit cu altul regenerat. Prin introducerea succesivă în circuitul de măsură a fiecărei capacități s-a determinat conținutul de umiditate pe înălțimea probei. Rezultatele obținute sînt prezentate sub forma curbelor de distribuție a umidității în funcție de distanța de la suprafața probei la diferite intervale de timp (fig. 4).

Din analiza curbelor se constată că la început ele au forma unor semiparabole care se aplatizează pe măsura desfășurării procesului de migrare, pentru ca în final să se obțină curbe mult diferite de cele inițiale. Se consideră că această distribuție a umidității se datorește variației coeficientului de migrare a umidității în funcție de conținutul de umiditate.

Pentru calculul coeficientului de migrare a umidității s-a folosit ecuația (9). Prin prelucrarea datelor experimentale din figura 4 s-au obținut valorile coeficientului de migrare a umidității prin stratul format din perle de polistiren. Valorile rezultate s-au reprezentat grafic în figura 5 în funcție de conținutul de umiditate.

Din figura 5 se constată o variație exponențială a coeficientului de migrare a umidității în funcție de conținutul de umiditate. Ecuația care descrie această variație este:

$$D = 3{,}3\ 10^{-7}\ e^{0{,}0732w} \qquad (14)$$

Curba trasată în figura 5 corespunde ecuației (14), iar punctele reprezintă datele experimentale.

Variația coeficientului de migrare a umidității, prezentată în figura 5, este valabilă pentru straturi formate din perle de polistiren, pentru condițiile de experimentare folosite și în domeniul umidităților

studiate. Pentru alte materiale și condiții de experimentare ecuația (14) trebuie verificată experimental.

Curbele de distribuție a umidității prezentate în figura 4 s-au obținut la temperatura camerei și în condiții diferite decît acelea în care se desfășoară procesul de uscare. Din această cauză s-a făcut o serie de determinări de migrare a umidității la straturi formate din perle de polistiren, în condiții de uscare. Instalația de uscare cu care s-a lucrat a fost prezentată într-o lucrare anterioară [11]. Condițiile de experimentare au fost: temperatura 70°C și viteza aerului de 5 m/s. Pentru determinarea conținutului local de umiditate s-a folosit metoda gravimetrică prezentată. Rezultatele obținute, după 12 ore de uscare, sînt redate în figura 6. Se constată că umiditatea la suprafața materialului după aproximativ 2,5 ore scade pînă la umiditatea de echilibru. Pe baza rezultatelor experimentale s-au trasat curba uscării și cea a vitezei de uscare (fig. 7). Se constată că uscarea straturilor formate din perle de polistiren decurge în două perioade: una cu viteză constantă și alta cu viteză descrescătoare.

Cu ajutorul ecuației (13) și al curbelor de distribuție a umidității prezentate în figura 6 s-a calculat coeficientul de migrare a umidității. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 8 sub forma variației coeficientului de migrare a umidității în funcție de umiditatea materialului. Punctele din figura 8 reprezintă valorile experimentale. Dispunerea acestor rezultate sugerează pentru coeficientul de migrare a umidității o ecuație exponențială. S-a stabilit că ecuația care descrie o astfel de variație a coeficientului de migrare este:

$$D = 1{,}42 \cdot 10^{-5}\, e^{0{,}214w} \qquad (15)$$

Curba trasată în figura 8 corespunde ecuației (15), care este valabilă pentru straturi formate din perle de polistiren și pentru condițiile de experimentare folosite.

Coeficientul de migrare s-a determinat pentru valori mici ale umidității (fig. 8), pentru care s-a putut calcula gradientul de concentrație.

3. Discuții

În lucrare au fost prezentate două metode pentru determinarea conținutului local de umiditate: metoda capacității electrice și metoda gravimetrică. Ambele s-au folosit pentru stabilirea curbelor de distribuție a umidității în straturi formate din perle de polistiren. Pentru a elimina rezistența filmului-limită din exteriorul stratului s-a folosit o metodă nouă de experimentare. Un strat de silicagel așezat la partea superioară a stratului de polistiren a creat gradientul de concentrație pe grosimea probei. În metoda gravimetrică gradientul de concentrație s-a creat prin evaporarea umidității de pe suprafața materialului în condiții de uscare.

Cu ajutorul curbelor de distribuție a umidității s-au determinat valorile orientative ale coeficientului de migrare a umidității în straturile formate din perle de polistiren. Rezultatele obținute de autori pentru coeficientul de migrare a umidității în domeniul de concentrație studiat sînt similare cu acelea publicate în literatură [2, 3, 8]. W a k a b a y a s h i [9, 10]

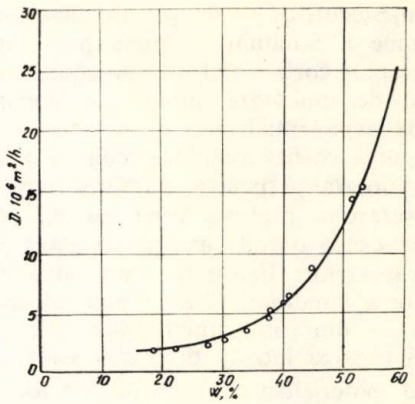


Fig. 5. Variația coeficientului de migrare a umidității în funcție de umiditatea materialului.

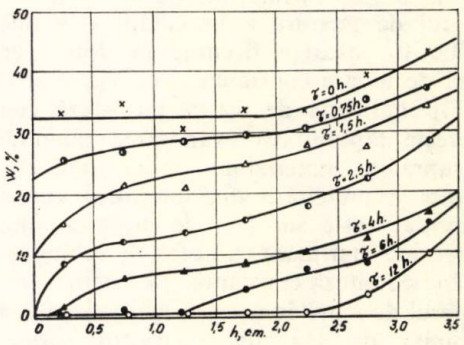


Fig. 6. Curbele de distribuție a umidității materialului.

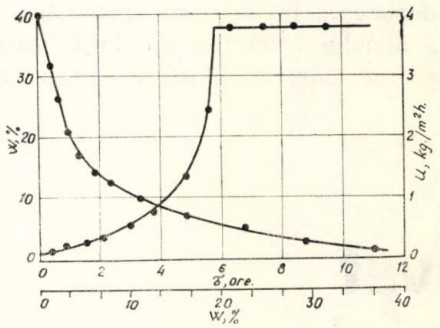


Fig. 7. Curbe de cinetica uscării straturilor formate din perle de polistiren.

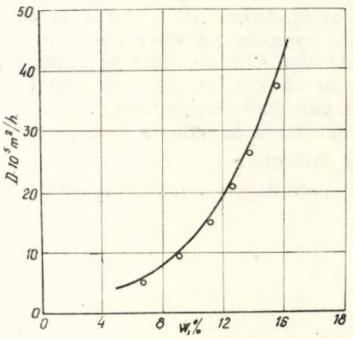


Fig. 8. Dependența coeficientului de migrare a umidității în funcție de umiditatea materialului.

a determinat curbele de distribuţie a umidităţii pentru diferite amestecuri de argile şi a calculat coeficientul de difuziune a umidităţii. Datele prezentate arată că la început coeficientul de difuziune creşte cu conţinutul de umiditate, atinge un maxim, după care scade exponenţial.

Cunoaşterea coeficientului de migrare a umidităţii prezintă importanţă pentru stabilirea mecanismului de desfăşurare a procesului de uscare, precum şi pentru aprecierea duratei uscării, necesară în proiectarea uscătoarelor. Existenţa unui coeficient mare de migrare a umidităţii face ca punctul critic să se deplaseze în domeniul umidităţilor mici, ceea ce determină uscarea într-un timp mai scurt.

Uscarea materialelor la care nu are loc migrarea umidităţii în stare lichidă se desfăşoară cu viteză continuu descrescătoare [11, 12]. În acest caz în material se formează două zone: una uscată la exterior şi alta umedă în interior. La materialele la care coeficientul de migrare a umidităţii este diferit de zero ($D > 0$), uscarea decurge în două perioade: cu viteză de uscare constantă şi cu viteză descrescătoare [13]. Perioada de uscare cu viteză constantă se datoreşte faptului că evaporarea umidităţii are loc la suprafaţa materialului. Atîta timp cît viteza de migrare a umidităţii din interiorul materialului spre suprafaţă este suficient de mare şi umiditatea suprafeţei este mai mare ca aceea de echilibru, uscarea are loc cu viteză constantă. Rezistenţa principală la transferul de masă în această perioadă o constituie stratul-limită de aer din exteriorul materialului. Pentru viteze de migrare a umidităţii mai mici decît viteza de evaporare la suprafaţă, uscarea are loc cu viteză descrescătoare, deoarece suprafaţa de evaporare se deplasează în interiorul materialului, iar la rezistenţa filmului-limită din exteriorul materialului se adaugă rezistenţa la difuziune a vaporilor prin stratul de material de deasupra suprafeţei de evaporare. Viteza de deplasare a suprafeţei de evaporare în interiorul materialului este determinată de scăderea coeficientului de migrare a umidităţii şi epuizarea umidităţii din material.

4. Concluzii

În lucrare sînt prezentate două metode pentru determinarea distribuţiei conţinutului de umiditate. Pe baza curbelor de distribuţie a umidităţii în material s-a determinat coeficientul de migrare a umidităţii în stare lichidă. Pentru domeniul de umiditate studiat s-a stabilit o variaţie exponenţială a coeficientului de migrare a umidităţii în funcţie de conţinutul de umiditate.

Notaţii

D — coeficient de migrare a umidităţii în stare lichidă, m^2/s
e — baza logaritmului natural.
h — înălţimea stratului, mm sau cm.
w — conţinutul de umiditate, %.
x — lungimea, m.
τ — timpul, s sau h.

Bibliografie

1. Krischer, O., Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, **2**, aug., 1963.
2. Toei, R., Okazaki, M., J. Eng. Fiz. **19**, nr. 3, 1966, p. 464.
3. Krischer, O., Mahler, K. V.D.I. Forsch-Heft, 1959, p. 473.
4. Toei, R., Hayashi, S., Memoirs of the Fac. Eng., Kyoto Univ. **25**, 1963, p. 457.
5. Geankoplis, J. C., Mass transport phenomena, Holt, Rinchart and Winston, New York, N. Y., 1972.
6. Meier, E., Chem. Ing. Techn., **41**, nr. 7, 1969, p. 472.
7. Akbar, M., Gorling, P., Chem. Ing. Techn., 33, nr. 9, 1961, p. 619.
8. Caluianu, V., Teză de doctorat, (Rezumat), Bucureşti, 1975.
9. Wakabayashi, K., Kagaku Kogaku, **28**, 1964, p. 33.
10. Wakabayashi, K. Kagaku Kogaku, **28**, 1964, p. 102.
11. Tudose, R. Z. şi Cristian, Gh. Bul. Inst. Politehnic Iaşi, SN, XX, Fasc. 3, — 4, 1974, p. 25.
12. Tudose, R. Z. şi Cristian, Gh., Rev. Chimie, **25**, nr. 6, 1974, 456 p.
13. Tudose, R. Z. şi Cristian, Gh., Bul. Inst. Politehnic Iaşi., SN, XX, fasc. 1—2, 1976, p. 43.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI 3-(*m*-CLORFENIL)-AMINOPROPIONIC

BREVET R.S.R. NR. 61345

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a acidului 3-(*m*-clorfenil)-aminopropionic, pornind de la nitrilul 3-(*m*-clorfenil)-aminopropionic (în stare pură sau ca soluţie benzenică rezultată din sinteză), care se supune hidrolizei cu NaOH în mediu apos în raport molar de 1,1—3 moli/mol de nitril 3-(*m*-clorfenil)-aminopropionic şi concentraţie de 5—20% la temperatura de reflux a masei, timp de 3—10 ore.

Avantajele invenţiei:

— necesită materii prime ieftine şi uşor accesibile;

— procedeul tehnologic este simplu, cu productivitate mare, uşor de realizat în aparatură obişnuită;

— se obţin randamente aproape cantitative în produs de puritate avansată.

Dosar nr. 77918
Data înregistrării: 06.03.1974 Int. cl.: C 07 C 101/08
Data publicării: 15.05.1976 Cl.: 12 q, 6/02

Autori:
Chim. Lucia Michaela Veza
Dr. ing. Ivan Petru Ambruş
Dr. farm. Henriette Aftalion
Chim. Viorica Tamaş
Farm. Ruxandra Simionovici

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

ŞTEFAN UNGUREANU
ION CURIEVICI

Modelarea pe calculator a unei instalaţii multietajate de evaporare

D.C. 66.048.34.

The modelling on computer of a multistage evaporation installation has been achieved on the basis of the mathematical model of the installation presented in a previous paper [1]. The non-linear algebraic equation system which forms the mathematical model is solved by the dumped Newton-Raphson method. The modules of the modelling programme are presented in detail. The model worked out is applied to the study in stationary regime of an evaporation installation with 3 stages used for the concentration of sodium hydroxide solutions.

Modelul matematic al comportării unei instalaţii multietajate de evaporare în regim staţionar, prezentat într-o lucrare anterioară [1], este astfel structurat încît să faciliteze modelarea pe calculator. Descrierea matematică a funcţionării unui evaporator a fost realizată pe baza principiilor de conservare, la care au fost adăugate relaţii specifice proceselor de fierbere şi condensare. Utilizînd modelul matematic al unui evaporator şi relaţiile de legătură, caracteristice schemei de conexiune a corpurilor, a fost elaborat un model matematic complex pentru o instalaţie de evaporare cu n_e etaje înseriate, la care primul etaj are două corpuri în paralel. Toate corpurile au fost considerate identice.

Modelul matematic se prezintă ca un sistem de $7n_e$ ecuaţii algebrice cu $7n_e + 5$ necunoscute [1] şi este dat în relaţiile 1:

$$\begin{aligned}
&a_{2,i}\, t_{a,i} - a_{3,i}\, t_{p,i} - a_{4,i}\, D_i = 0\\
&b_{2,i}\, t_{p,i} - b_{3,i}\, t_{a,i} + b_{4,i}\, \theta_i = 0\\
&d_{2,i}\, \theta_i - d_{3,i}\, t_{p,i} + d_{4,i}\, W_i - d_{5,i} = 0\\
&c_i\,(S_{i-1} - W_i) - c_{i-1}\, S_{i-1} = 0 \qquad (1)\\
&S_i + W_i - S_{i-1} = 0\\
&t_{a,i+1} - \theta_i + \Delta_i = 0\\
&D_{i+1} - W_i - E_i = 0, \quad i = 1,2,\cdots, n_e
\end{aligned}$$

Cele $7n_e + 5$ necunoscute sînt:

$$\theta_o,\ c_o,\ S_o,$$

$$t_{a,i},\ D_i,\ t_{p,i},\ W_i,\ \theta_i,\ c_i,\ S_i, \qquad i = 1,2,\cdots, n_e$$

$$t_{a,n_e+1},\ D_{n_e+1}$$

Unele necunoscute nu apar explicit în sistemul (1) ci intervin prin intermediul unor coeficienţi; astfel, θ_o este introdus prin coeficientul d_3, care este definit ca [1]:

$$d_5 = S_o\, c_{s,o}\, \theta_o$$

Dintre acestea, cinci necunoscute sînt independente:

$\theta_o,\ c_o,\ t_{a,1},\ c_{n_e},\ t_{a,n_e+1}$

Pentru a facilita realizarea modelării pe calculator se ordonează şi se notează necunoscutele, astfel:

$$\begin{aligned}
&\theta_{i-1} = x_{7i-6} \qquad t_{a,i} = x_{7i-3} \qquad t_{a,i+1} = x_{7i+4}\\
&c_{i-1} = x_{7i-5} \qquad D_i = x_{7i-2} \qquad D_{i+1} = x_{7i+5}\\
&S_{i-1} = x_{7i-4} \qquad t_{p,i} = x_{7i-1}\\
&\qquad\qquad W_i = x_{7i}\\
&\qquad\qquad \theta_i = x_{7i+1}\\
&\qquad\qquad c_i = x_{7i+2}\\
&\qquad\qquad S_i = x_{7i+3}
\end{aligned}$$

pentru $i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n_e$

Reţinînd faptul că valorile celor cinci necunoscute independente sînt fixate prin restricţii (egalităţi), modelul matematic al instalaţiei de evaporare capătă forma:

$$f_{7i-6} = a_{2,i}\,(x_{7i-1} + x_{7i-3}) + a_{4,i}\, x_{7i-2} = 0$$

$$f_{7i-5} = a_{2,i}\,(x_{7i-3} - x_{7i-1}) + b_{4,i}\,(x_{7i+1} - x_{7i-1}) = 0$$

$$i = 1, 2, \ldots, n_e$$

$$f_{7i-4} = -\,d_{2,i}\, x_{7i+1} + d_{3,i}\, x_{7i-1} - i_{i+1}\, x_{7i} + \frac{1}{2}\, x_{7i-4}\, x_{7i-6}\, c_{s,i-1} = 0$$

pentru $i = 1$, şi

$$f_{7i-4} = -d_{2,i} x_{7i+1} + d_{3,i}\, x_{7i-1} - i_{i+1}\, x_{7i} + x_{7i-4} x_{7i-6}\, c_{s,i-1} = 0$$

pentru $i = 2,\ 3,\ \ldots,\ n_e$

$$f_{7i-3} = -\,x_{7i+2}\,(x_{7i-4} - x_{7i}) + x_{7i-4}\, x_{7i-5} = 0$$

$$f_{7i-2} = x_{7i-4} - x_{7i-3} - x_{7i} = 0$$

$$f_{7i-1} = x_{7i+4} - x_{7i+1} + \Delta_i = 0 \qquad (2)$$

$$f_{7i} = x_{7i+5} - x_{7i} + E_i = 0$$

pentru $i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n_e$

$$f_{7n_e+1} = x_1 - \theta_o = 0$$

$$f_{7n_e+2} = x_2 - c_o = 0$$

$$f_{7n_e+3} = x_4 - t_{a,1} = 0$$

$$f_{7n_e+4} = x_{7n_e+4} - t_{a,n_e+1} = 0$$

$$f_{7n_e+5} = x_{7n_e+2} - c_{n_e} = 0$$

În acest fel, modelul matematic (2) are $7n_e+5$ ecuații cu $7n_e+5$ necunoscute. Dintre cele $7n_e+5$ ecuații, un număr de $5n_e$ ecuații sînt neliniare [1].

Coeficienții sistemului de ecuații (2) au forma:

$$a_{2,i} = \frac{\pi \cdot n_{t,i} H_{t,i}}{\frac{1}{\alpha_{c,i} d_{ex,i}} + \frac{1}{2\lambda_{p,i}} \ln \frac{d_{ex,i}}{d_{in,i}}}$$

în care:

$$\alpha_{c,i} = \frac{1{,}163 \cdot A_i}{[A_i H_{t,i} (x_{7i-3} - x_{7i-1})]^{1/4}}$$

$$A_i = -2{,}35 t_{c,i}^2 + 1\,221 t_{c,i} + 172\,300, \text{ și}$$

$$t_{c,i} = \frac{1}{2}(x_{7i-3} + x_{7i-1}), \quad i = 1, 2, \ldots, n_e$$

$$a_{4,i} = 0{,}5 \cdot 0{,}98\,(2\,400 - 2{,}7 x_{7i-3}) \cdot 10^3, \quad \text{pentru } i = 1,$$

$$a_{4,i} = 0{,}98\,(2\,400 - 2{,}7 x_{7i-3}) \cdot 10^3, \quad \text{pentru } i = 2, 3, \ldots, n_e$$

$$b_{4,i} = \frac{n_{t,i} H_{t,i} K_{L_i}}{1 - \frac{K_{L_i}}{\pi \alpha_{c,i} d_{ex,i}}} \tag{3}$$

$$d_{3,i} = 0{,}92 b_{4,i}, \quad i = 1, 2, \ldots, n_e$$

$$d_{2,i} = d_{3,i} + \frac{1}{2} x_{7i+3} c_{s,i}, \quad \text{pentru } i = 1 \text{ și}$$

$$d_{2,i} = d_{3,i} + x_{7i+3} c_{s,i}, \quad \text{pentru } i = 2, 3, \ldots, n_e$$

unde $c_{s,i} = \gamma_1 x_{7i+2}^2 + \gamma_2 x_{7i+2} + \gamma_3$

$$i_{i+1} = \frac{1}{2}(1677 x_{7i+4} + 2\,506 \cdot 10^3), \quad \text{pentru } i = 1 \text{ și}$$

$$i_{i+1} = 1\,677 x_{7i+4} + 2\,506 \cdot 10^3, \quad \text{pentru } i = 2,3, \ldots, n_e$$

$$c_{s,i-1} = \gamma_1 x_{7i-5}^2 + \gamma_2 x_{7i-5} + \gamma_3$$

$$\Delta_i = \eta_1 + \eta_2 x_{7i+2}^{\eta_3} \qquad i = 1, 2, \ldots, n_e$$

Modelarea pe calculator

Soluționarea sistemului de ecuații (2), cu coeficienții dați de relațiile (3) se realizează prin metoda Newton-Raphson cu forțarea convergenței (dumped Newton-Raphson method) [2, 3], care are ca punct de plecare cunoscuta metodă Newton — Raphson de soluționare a sistemelor de ecuații algebrice neliniare [4].

În figura 1, se dă schema principială a modelului pe calculator, corespunzător modelului matematic prezentat, iar în continuare, se prezintă succint modulele programului pe calculator.

Modulul I introduce datele cunoscute ale instalației: parametrii constructivi, valorile parametrilor de funcționare impuși (θ_0, c_0, $t_{a,1}$, c_{n_e}, t_{a,n_e+1}), valorile aproximate ale celorlalți parametri de funcționare.

Modulul II. Primul punct de start al vectorului soluție este dat prin valorile aproximate ale parametrilor de funcționare, valori culese de pe instalația în funcțiune sau aproximate după valori cunoscute din instalații asemănătoare. Pentru acest punct, la prima iterație se ia:

$$\delta^{(j)} = 0, \quad i = 1,2, \ldots, 7n_{e+5} \tag{4}$$

unde $\delta^{(j)} = x - x^{(j)}$

Modulul III. Coordonatele noului punct de start al vectorului soluție se calculează cu relația:

$$X^{(j+1)} = X^{(j)} + \rho \delta^{(j)}, \quad 0 < \rho \leqslant 1 \tag{5}$$

dată în [2]; prima valoare a coeficientului de amortizare se ia $\rho = 1$.

Modulul IV calculează valorile funcțiilor f în noul punct de start, $X^{(j+1)}$, cu relațiile (2).

Modulul V verifică îndeplinirea condiției de convergență:

$$\Sigma_2 < (1 - \rho \cdot \lambda)\, \Sigma_1 \tag{6}$$

în care:

$$\Sigma_2 = \sum_{k=1}^{l_1} f_k^2 (X^{(j)} + \rho \cdot \delta^{(j)})$$

$$\Sigma_1 = \sum_{k=1}^{l_1} f_k^2 (X^{(j)}), \quad l_1 = 7n_e + 5$$

pentru coeficientul ρ ales. Dacă relația (6) nu este verificată, se reia calculul începînd cu modulul III, dar înjumătățind coeficientul de amortizare [2]. Viteza de convergență este impusă de factorul λ, care a fost ales $\lambda = 0{,}1$.

Dacă relația (6) este verificată, se iau în considerare, pentru noul punct de start (iterația $j+1$), coordonatele date de (5).

Modulul VI calculează valorile elementelor jacobianului derivatelor de ordinul întîi ale funcțiilor f_k în punctul $x^{(j+1)}$:

$$U = [u_{k,l}] = J(f_k(X))\Big|_{X^{(j+1)}} = \left[\frac{\partial f_k}{\partial x_l}\Big|_{x^{(j+1)}}\right] \tag{7}$$

pentru $k = 1, 2, \ldots, 7n_e + 5$

$l = 1, 2, \ldots, 7n_e + 5$

Jacobianul va avea $(7n_e + 5) \cdot (7n_e + 5)$ elemente, din care însă o mare parte sînt nule, pentru că nu toate variabilele xl intervin în toate funcțiile f_k.

Elementele nenule ale matricii jacobiene $[u_{k,l}]$ sînt date de relațiile:

$$u_{7i-6,7i-3} = \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-3}} (x_{7i-1} - x_{7i-3}) - a_{2,i} + \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-3}} x_{7i-2}$$

$$u_{7i-6,7i-2} = a_{4,i}$$

$$u_{7i-6,7i-1} = \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-1}} (x_{7i-1} - x_{7i-3}) + a_{2,i}$$

$$u_{7i-5,7i-3} = \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-3}} (x_{7i-3} - x_{7i-1}) + a_{2,i} + \frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-3}} (x_{7i+1} - x_{7i-1})$$

$$u_{7i-5,7i-1} = \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-1}} (x_{7i-3} - x_{7i-1}) - a_{2,i} + \frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-1}} (x_{7i+1} - x_{7i-1}) - b_{4,i}$$

$$u_{7i-5,7i+1} = b_{4,i}$$

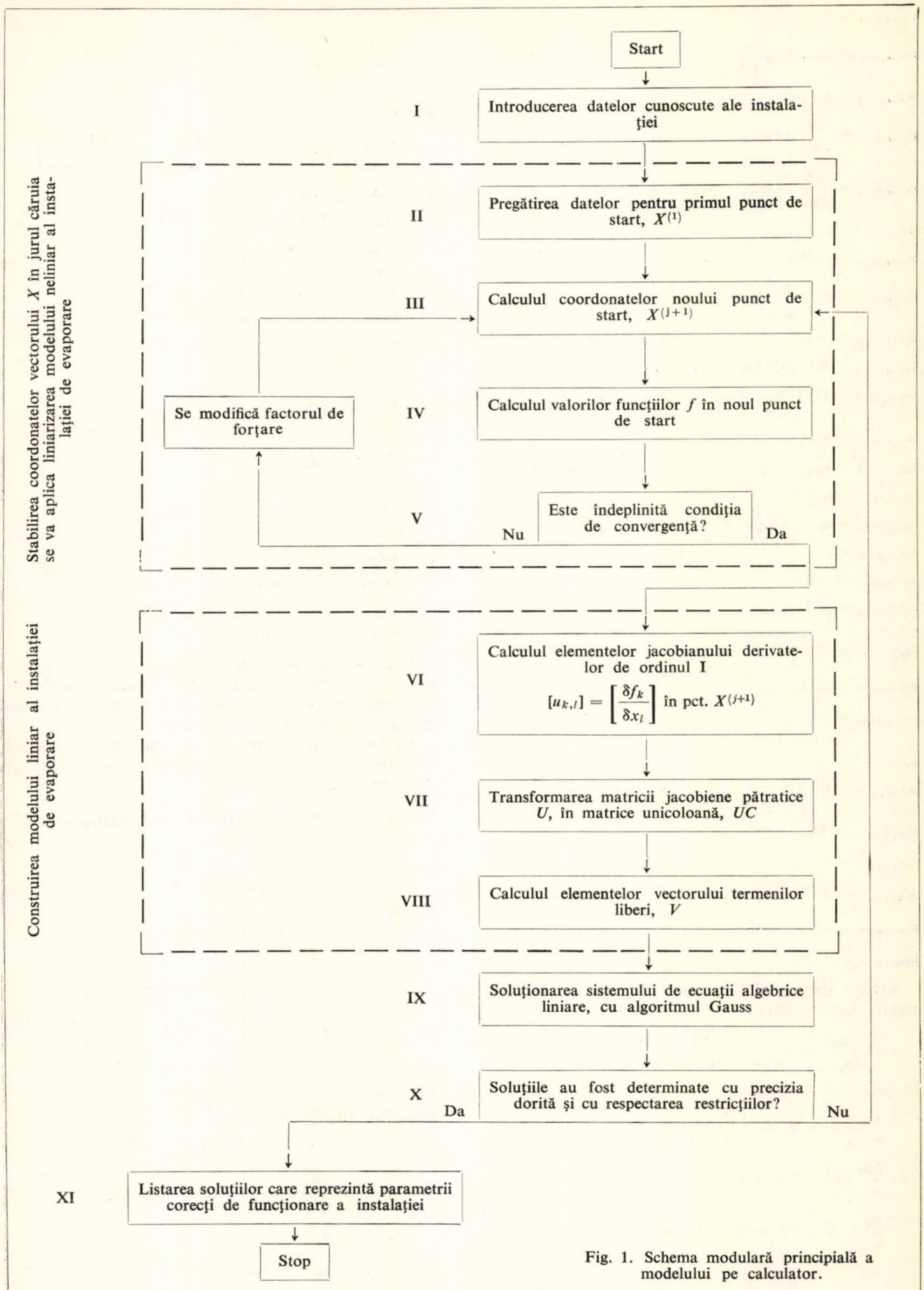


Fig. 1. Schema modulară principială a modelului pe calculator.

$$u_{7i-4,7i-6} = x_{7i-4}\, c_{s,i-1}$$

$$u_{7i-4,7i-5} = x_{7i-4}\, x_{7i-6} \frac{\partial c_{s,i-1}}{\partial x_{7i-5}}$$

$$u_{7i-4,7i-4} = x_{7i-6}\, c_{s,\,i-1}$$

$$u_{7i-4,7i-3} = \frac{\partial d_{3,i}}{\partial x_{7i-3}} (x_{7i-1} - x_{7i+1})$$

$$u_{7i-4,7i-1} = \frac{\partial d_{3,i}}{\partial x_{7i-1}} (x_{7i-1} - x_{7i+1}) + d_{3,i}$$

$$u_{7i-4,7i} = -\, i_{i+1}$$

$$u_{7i-4,7i+1} = -\, d_{2,i}$$

$$u_{7i-4,7i+2} = -\, \frac{\partial d_{2,i}}{\partial x_{7i+2}} x_{7i+1}$$

$$u_{7i-4,7i+3} = -\, c_{s,i}\, x_{7i+1}\ , \qquad i = 1, 2, \ldots, n_e$$

$$u_{7i-4,7i+4} = 0{,}5 \cdot 1677 \cdot x_{7i}\ , \qquad i = 1$$

$$u_{7i-4,7i+4} = 1677 \cdot x_{7i}\ , \qquad i = 2{,}3, \ldots, n_e$$

$$u_{7i-3,7i-5} = x_{7i-4}$$

$$u_{7i-3,7i-4} = x_{7i-5} - x_{7i+2} \qquad (8)$$

$$u_{7i-3,7i} = x_{7i+2}$$

$$u_{7i-3,7i+2} = x_{7i} - x_{7i-4}$$

$$u_{7i-2,7i-4} = 1$$

$$u_{7i-2,7i} = -\, 1$$

$$u_{7i-2,7i+3} = -\, 1$$

$$u_{7i-1,7i+1} = -\, 1$$

$$u_{7i-1,7i+2} = \gamma_2 \cdot \gamma_3 \cdot x_{7i+2}^{\gamma_3 - 1}$$

$$u_{7i-1,7i+4} = 1$$

$$u_{7i,7i} = -\, 1$$

$$u_{7i,7i+5} = 1\ , \qquad i = 1{,}2, \ldots, n_e$$

$$u_{7n_e+1,1} = 1$$

$$u_{7n_e+2,2} = 1$$

$$u_{7n_e+3,4} = 1$$

$$u_{7n_e+4,7n_e+4} = 1$$

$$u_{7n_e+5,7n_e+2} = 1$$

Alături de acestea, au fost utilizate următoarele relații intermediare:

$$\frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-3}} = \frac{a_{2,\,i}^2}{\pi \cdot n_{t,i} \cdot H_{t,i} \cdot d_{ex,\,i} \cdot \alpha_{c,\,i}^2} \cdot \frac{\partial \alpha_{c,i}}{\partial x_{7i-3}}$$

în care:

$$\frac{\partial \alpha_{c,i}}{\partial x_{7i-3}} = 0{,}25 \cdot \alpha_{c,i} \left(\frac{3}{A_i} \cdot \frac{\partial A_i}{\partial x_{7i-3}} - \frac{1}{x_{7i-3} - x_{7i-1}} \right)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial x_{7i-3}} = -\, 2{,}35 \cdot t_{c,i} + 610{,}5$$

$$\frac{\partial a_{4,i}}{\partial x_{7i-3}} = -\, 0{,}5 \cdot 0{,}98 \cdot 2700\ , \quad \text{pentru } i = 1$$

$$\frac{\partial a_{4,i}}{\partial x_{7i-3}} = -\, 0{,}98 \cdot 2700\ , \quad \text{pentru } i = 2, 3, \ldots, n_e$$

$$\frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-1}} = \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-3}} \cdot \frac{\dfrac{\partial \alpha_{c,i}}{\partial x_{7i-1}}}{\dfrac{\partial \alpha_{c,i}}{\partial x_{7i-3}}}$$

în care:

$$\frac{\partial \alpha_{c,i}}{\partial x_{7i-1}} = 0{,}25 \cdot \alpha_{c,i} \left(\frac{3}{A_i} \cdot \frac{\partial A_i}{\partial x_{7i-1}} + \frac{1}{x_{7i-3} - x_{7i-1}} \right)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial x_{7i-1}} = \frac{\partial A_i}{\partial x_{7i-3}}$$

$$\frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-3}} = -\, \frac{b_{4,\,i}^2}{a_{2,\,i}^2} \cdot \frac{\partial a_{2,\,i}}{\partial x_{7i-3}}$$

$$\frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-1}} = -\, \frac{b_{4,i}^2}{a_{2,i}^2} \cdot \frac{\partial a_{2,i}}{\partial x_{7i-1}}$$

$$\frac{\partial c_{s,i-1}}{\partial x_{7i-5}} = 2\gamma_1\, x_{7i-5} + \gamma_2$$

$$\frac{\partial d_{3,i}}{\partial x_{7i-3}} = 0{,}92\, \frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-3}}$$

$$\frac{\partial d_{3,i}}{\partial x_{7i-1}} = 0{,}92\, \frac{\partial b_{4,i}}{\partial x_{7i-1}}$$

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial x_{7i+2}} = 2 \cdot \gamma_1\, x_{7i+2} + \gamma_2$$

$$\frac{\partial d_{2,i}}{\partial x_{7i+2}} = x_{7i+3}\, \frac{\partial c_{s,\,i}}{\partial x_{7i+2}}\ , \qquad \text{pentru } i = 2,\ 3, \ldots, n_e$$

$$\frac{\partial d_{2,i}}{\partial x_{7i+2}} = 0{,}5 x_{7i+3}\, \frac{\partial c_{s,i}}{\partial x_{7i+2}}\ , \quad \text{pentru } i = 1$$

Modulul VII. Matricea jacobiană de formă pătratică U este transformată într-o matrice unicoloană UC operație cerută de metoda de rezolvare a sistemului de ecuații liniare utilizată.

Modulul VIII. Deoarece în continuare urmează soluționarea sistemului de ecuații algebrice liniare de forma [2]:

$$[J(f(x))]_{X^{(j+1)}} \cdot X = -\, [f(x)]_{X^{(j+1)}} + [J(f(x))]_{X^{(j+1)}} \cdot X^{(j+1)} \qquad (9)$$

sau:

$$UC \cdot X^T = V \qquad (10)$$

în care:

$$UC = [J(f(x))]_{X^{(j+1)}}$$

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{7n_e+5} \end{bmatrix} \text{ și } V = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ v_{7n_e+5} \end{bmatrix}, \qquad (11)$$

elementele vectorului termenilor liberi, V, vor fi calculate cu relațiile:

$$v_k = -\, [f_k(x)]_{X^{(j+1)}} + \Sigma_v \qquad (12)$$

$$\Sigma_v = \sum_{l=1}^{7n_e+5} u_{k,l} \cdot x_l^{(j+1)}, \quad k = 1{,}2, \ldots, 7n_e \qquad (13)$$

$$v_{7n_e+1} = \theta_o \qquad v_{7n_e+4} = t_{a,n_e+1}$$

$$v_{7n_e+2} = c_o \qquad v_{7n_e+5} = c_{n_e}$$

$$v_{7n_e+3} = t_{a,1}$$

Tabelul 1

DATELE CONSTRUCTIVE ALE INSTALAȚIEI DE EVAPORARE

Nr.	Denumirea mărimii	Simbol	Valoare		
			Nr. etajului, i		
			1 (1A, 1B)	2	3
1	Lungimea țevilor fierbătoare, m	$H_{t,i}$	2,3	2,3	2,3
2	Numărul de țevi fierbătoare	$n_{t,i}$	620	620	620
3	Diametrul exterior al țevilor fierbătoare curate, m	$d_{ex,i}$	0,063	0,063	0,063
4	Diametrul interior al țevilor fierbătoare curate, m	$d_{in,i}$	0,057	0,057	0,057
5	Conductivitatea termică a oțelului țevilor fierbătoare, W/m.K	$\lambda_{p,i}$	58,2	58,2	58,2
6	Coeficientul total de transfer de căldură pentru țevile curate, W/m.K	K_{L_i}	440	380	320
7	Debit de abur prelevat, kg/s	E_i	0	0	0
8	Constante utilizate în relațiile (3) — justificate în [1, 3].	$\gamma_1 = 0{,}393$ $\gamma_2 = -26$ $\gamma_3 = 4080$	$\eta_1 = 8{,}5$ $\eta_2 = 0{,}015$ $\eta_3 = 2$		

Modulul IX soluționează sistemul de ecuații algebrice liniare și verifică corectitudinea funcționării subrutinei de soluționare. Rezolvarea sistemului de ecuații (10) se realizează utilizînd algoritmul Gauss. Subrutina corespunzătoare este denumită RESOL în biblioteca de subprograme matematice (MATHLIB) a sistemelor de calcul IRIS și FELIX.

Modulul X. Se calculează diferențele [2]:

$$\delta_k^{(j)} = v_k - x_k^{(j)}, \quad k = 1, 2, \ldots, 7n_e + 5 \qquad (14)$$

și eroarea relativă:

$\varepsilon_{r_k}^{(j)} = \dfrac{\delta_k^{(j)}}{v_k}$, în care, prin subprogramul de rezolvare,

$v_k \equiv x_k, \quad k = 1, 2, \ldots, 7_{n_e+5}$.

Dacă $\varepsilon_{r_k}^{(j)}$ depășește limita maximă impusă, se revine la modulul III, pentru a începe iterarea $(j+1)$, pasul inițial de creștere a variabilelor fiind $\rho \cdot \delta(j)$; dacă condiția de precizie este respectată, coordonatele vectorului X, determinate de modulul IX, reprezintă valorile corecte ale parametrilor de funcționare a instalației.

De asemenea, se calculează diferențele utile de temperatură pe etaje, corespunzătoare parametrilor de funcționare găsiți și se verifică respectarea restricției referitoare la acestea.

Modulul XI oprește calculul și listează soluțiile determinate dacă sînt corecte, sau listează parametrii curenți și avertizează în cazul funcționării incorecte a subrutinei de soluționare.

Exemplu

Programul de calculator, corespunzător schemei modulare descrise, a fost elaborat în limbaj Fortran IV [3]. Pentru exemplificarea aplicării lui, s-a luat în considerare cazul unei instalații de evaporare cu trei etaje, utilizată la concentrarea soluțiilor de hidroxid de sodiu, de la concentrația de 10, la 30%. Instalația are toate corpurile identice, iar primul etaj este compus din două corpuri în paralel (corpuri notate $1A$ și $1B$), constituind astfel un caz particular al schemei pentru care s-a elaborat modelul matematic [1].

Principalele date referitoare la instalația de evaporare sînt listate în tabelul 1.

Tabelul 2

PARAMETRII DE FUNCȚIONARE A INSTALAȚIEI DE EVAPORARE, REZULTAȚI ÎN URMA RULĂRII PE CALCULATOR A MODELULUI

Nr.	Denumirea mărimii	Simbol	Valoare		
			Nr. etajului, i		
			1	2	3
1	Temperatura aburului de încălzire, °C	$t_{a,i}$ (x_{7i-3})	164*)	136,8	100,8
2	Temperatura aburului secundar, °C	$t_{a,i+1}$ (x_{7i+4})	136,8	100,8	50*)
3	Temperatura soluției la intrare în etaj „i", °C	θ_{i-1} (x_{7i-6})	100*)	147,8	114,1
4	Temperatura soluției în etaj și la ieșire din etajul „i", °C	θ_i (x_{7i+1})	147,8	114,1	72
5	Concentrația soluției la intrare în etajul „i", %	c_{i-1} (x_{7i-5})	10*)	12,78	17,93
6	Concentrația soluției în etaj și la ieșire din etajul „i", %	c_i (x_{7i+2})	12,78	17,93	30*)
7	Debitul de abur de încălzire, kg/s	D_i (x_{7i-2})	9,49	5,60	5,79
8	Debitul de apă evaporată, kg/s	W_i (x_{7i})	5,60	5,79	5,78
9	Debitul de soluție la intrare în etaj „i", kg/s	S_{i-1} (x_{7i-4})	25,76	20,15	14,37
10	Debitul de soluție la ieșire din etaj „i", kg/s	S_i (x_{7i+3})	20,15	14,37	8,59
11	Temperatura pereților țevilor fierbătoare, °C	$t_{p,i}$ (x_{7i-1})	158,2	129,1	91,8
12	Debitul de abur secundar, kg/s	D_{i+1} (x_{7i+5})	5,60	5,79	5,78

* Valori impuse, considerate fixe, corespunzătoare mărimilor θ_0, c_0, $t_{a,1}$, c_{n_e}, t_{a,n_e+1}.

Rularea programului cu datele din tabelul 1 s-a realizat pe un calculator SDS SIGMA 5. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Concluzii

Modelul pe calculator, elaborat de autori, poate fi, cu ușurință, utilizat atît pentru verificarea soluțiilor de proiectare adoptate în diverse cazuri, cît și în studiul comportării unei instalații de evaporare în regim staționar. Datorită faptului că, în model, coeficienții totali de transfer de căldură apar explicit, modelul descris permite studiul instalației de evaporare luînd în considerare variația în timp a acestor coeficienți datorită depunerilor. Astfel, modelul prezentat constituie realizarea unui pas necesar în determinarea unei politici optimale de exploatare a instalațiilor multietajate de evaporare.

Notații

a — coeficient
b — coeficient
c — concentrație, %
c_s — căldură specifică, J/kg. grad
d — coeficient diametru, m
D — debit de abur primar, kg./s
E — debit de abur prelevat, kg./s
f — funcție
H_t — lungimea unei țevi fierbătoare, m
i — entalpie, kJ/kg
J, U — matrice jacobiană
K_L — coeficient total de transfer de căldură, pe unitatea de lungime, W/m.grad
n_e — numărul total de etaje
n_t — numărul de țevi fierbătoare
S — debitul de soluție, kg/s
t — temperatură (pentru abur, condens, perete), °C
V — vectorul termenilor liberi
W — debit de abur secundar, kg/s
x — necunoscută
X — vectorul necunoscutelor x
α_c — coeficient parțial de transfer de căldură de la aburul de încălzire la țevile fierbătoare, W/m².grad
ε — eroare relativă
Δ_i — diferența de temperatură dintre temperatura soluției la fierbere și cea a aburului secundar, °C
θ — temperatură (pentru soluție), °C
λ_p — conductivitate termică, W/m. grad
ρ — coeficient de amortizare

Indici

a — abur
c — condens la condensator
d — depuneri
e — etaje
i — numărul etajului
n_e — la ultimul etaj
o — inițial, zero
p — perete
s — soluție
t — țeavă
in — interior
ex — exterior
j — numărul iterației

Bibliografie

1. Curievici I. și Ungureanu St., Rev. Chim. 27, nr. 8, 1976, p. 689
2. Vander Houwen P. J. și Kok J., Numerical Solution of a Minimax Problem, Report TW123, Mathematisch Centrum, Amsterdam (March 1971), p. 18—19.
3. Ungureanu St., Studiul optimizării instalației de evaporare a hidroxidului de natriu, teză de doctorat, Inst. politehnic Iași, 1975.
4. Lapidus L., Digital Computation for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1962, p. 309—310.

* * *

brevet

COMPOZIȚIE LUBRIFIANTĂ PENTRU AMBUTISĂRI

BREVET R.S.R. NR. 60224

Invenția se referă la o compoziție lubrifiantă destinată folosirii ca fluid de ungere și răcire pentru ambutisarea unor repere ale caroseriilor de autoturisme.

Compoziția lubrifiantă pentru ambutisări, potrivit invenției, este următoarea: 68—80 % gr. ulei mineral distilat în vid și rafinat avînd viscozitatea de 45—65° E/50°C și punctul de inflamabilitate de 200—280°C; 13—30 % gr. clorparafină conținînd 30—45 % gr. clor și 2—7% gr. ulei de rapiță sulfurizat conținînd 10—15 % gr. sulf.

Această compoziție prezintă următoarele avantaje:

— se obține printr-un procedeu simplu, în instalații de tipul celor existente în rafinării;

— se obține din materii prime accesibile;

— are o aplicabilitate cu rezultate bune, corespunzătoare cerințelor tehnologice de fabricație a reperelor ambutisate;

— se poate înlătura de pe piesele metalice fabricate prin spălare cu apă încălzită în care se introduce detergent;

— asigură protecția anticorosivă de lungă durată a pieselor prelucrate, în timpul stocajului dintre fazele de fabricație.

Dosar nr.: 73613
Data înregistrării: 26.01.1973
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: CloM, 11/00
Cl.: 23 c, 1/02 23 c, 1/04

Autori:
Ing. Aurelian Popescu
Ing. Constantin Dobrescu
Ing. Nicolae Boțocan
Ing. Ana Barbu
Ștefan Moise

Titular:
Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice-Ploiești

IOAN BELCEA
LEONARD BADEA

O aplicație a programării mixte la optimizarea sistemelor complexe

D.C.539.2:66.09

The paper deals with an application of mixed programming to optimization of a complex system structure when certain values of stage capacity are imposed. The flow chart of an algorithm for the solution of mixed programming problems is described. The algorithm is based on the ,,cutting plane'' method for the generation of supplementary constraints.

Programarea mixtă servește la rezolvarea problemelor la care se impune ca necunoscutele care corespund unor entități indivizibile (oameni, utilaje, mașini, instalații etc.) să aibă valori întregi.

Lucrarea tratează o aplicație a programării mixte la optimizarea structurii unui sistem complex cu capacități „standardizate" ale unor stadii la care se impune ca fiecare valoare a capacității acestor stadii să fie un multiplu întreg al unei valori date.

Algoritmul pentru rezolvarea problemelor de programare mixtă este bazat pe metoda „planului de tăiere Gomory" [1] pentru generarea de restricții suplimentare. Restricțiile neesențiale sînt eliminate, printr-o procedură originală, pentru micșorarea dimensiunilor problemei.

Forma generală a unei probleme de programare mixtă este:

$$\text{maxim sau minim } \left(\sum_{t \in T} \gamma_t x_t\right)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{t \in T} \alpha_{st} x_t = \beta_s && s \in U \\ &x_t \in R^+ && t \in T \\ &x_t \in Z^+ && t \in S \\ &S \subseteq T \end{aligned} \qquad (1)$$

în care:

- γ_t este constanta economică a funcției obiectiv;
- α_{st} — elementul matricii restricțiilor;
- β_s — termenul liber al restricției;
- U — mulțimea indicilor restricțiilor;
- T — mulțimea indicilor necunoscutelor;
- S — mulțimea indicilor necunoscutelor cu valori întregi;
- R^+ — mulțimea numerelor reale nenegative;
- Z^+ — mulțimea numerelor întregi nenegative;
- x_t — necunoscuta problemei.

Dacă în ecuația (1) $S = \varnothing$, $\varnothing$ fiind mulțimea vidă, deci dacă nu există necunoscute cu valori întregi, problema se rezolvă prin programare liniară, iar dacă $T = S$, deci dacă toate necunoscutele au valori întregi, problema se rezolvă prin programare discretă.

Rezultă că programarea liniară și programarea discretă sînt cazuri particulare ale programării mixte. În consecință algoritmul elaborat pentru rezolvarea problemelor de programare mixtă poate fi utilizat și pentru rezolvarea problemelor de programare liniară sau discretă.

Schema logică a algoritmului pentru rezolvarea problemelor de programare mixtă este prezentată în figura 1.

După citirea datelor și generarea restricțiilor matricii se rezolvă problema prin programare liniară folosind metoda Simplex, fără a ține seamă dacă necunoscutele sînt reale sau discrete.

Se determină soluția optimă sau se semnalizează inexistența unui optim în cazul cînd sistemul de restricții respectiv este incompatibil sau nemărginit.

După determinarea soluției optime se analizează dacă valorile necunoscutelor care trebuie să fie întregi îndeplinesc această condiție. În caz afirmativ, problema este rezolvată și se scriu rezultatele.

În cazul cînd necunoscutele nu au valori întregi, se generează restricții suplimentare care produc modificarea domeniului de existență a soluțiilor constituind poliedrul delimitat de restricțiile problemei. Se elimină zonele care se găsesc în vecinătatea soluției optime obținute prin programare liniară și în care necunoscutele care trebuie să aibă valori întregi nu îndeplinesc această condiție. Ca reprezentare geometrică restricțiile suplimentare se prezintă sub forma unor plane care secționează poliedrul restricțiilor (planele de tăiere Gomory). Fiecare plan de tăiere introduce o restricție nouă și o necunoscută nouă față de cele existente și în consecință o creștere a dimensiunilor matricii restricțiilor. Din această cauză, pe măsura desfășurării calculelor, dimensiunile problemei cresc ceea ce conduce la creșterea necesarului de memorie și a duratei de calcul. Pentru eliminarea acestor inconveniente algoritmul cuprinde o procedură de depistare a restricțiilor neesențiale care permite înlocuirea acestora cu plane de tăiere conducînd la menținerea dimensiunilor anterioare ale matricii restricțiilor. S-a considerat că este neesențială acea

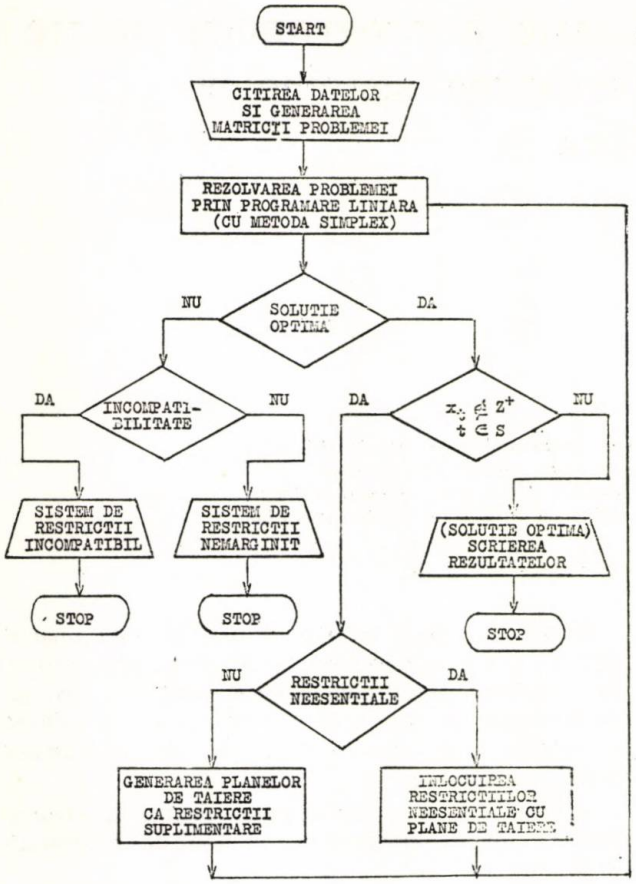


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea problemelor de programare mixtă.

restricție care este verificată în mod implicit, atunci cînd sînt verificate celelalte restricții.

Pe măsura generării planelor de tăiere se elimină unele zone din poliedrul restricțiilor și prin aceasta unele plane de tăiere generate anterior sau unele restricții inițiale rămîn în afara domeniului de existență a soluțiilor sistemului de restricții și devin neesențiale putînd fi înlocuite cu restricții mai severe. Restricțiile neesențiale și expresia algebrică a planelor de tăiere se deduc din forma canonică a matricii restricțiilor obținută cu metoda Simplex. Utilizarea formei canonice permite obținerea rapidă a soluției optime după generarea planelor de tăiere.

Exemplu

Se consideră sistemul complex constituit din stadiile $j = 1, 2, 3, 4$, reprezentînd un proces tehnologic pentru obținerea unor produse finite formate în principal din componentul E (fig. 2).

Fiecare stadiu este alimentat cu cantități de materiale formate din component i ($i = A, B, C, D$) reprezentînd materie primă proaspătă $g_{i(Oj)}$, produs recirculat $b_{i(jj)}\, g_{i(jj)}$ și produse intermediare rezultate de la celelalte stadii j' $b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$ ($j' = 1, 2, 3, 4$; $j' \neq j$).

Din fiecare stadiu rezultă cantități de materiale formate din component i reprezentînd produs finit $\Sigma g_{i(jO)2}$ ($i = E, F, G, H, I$), produs recirculat $b_{i(jj)} \cdot g_{i(jj)}$, produse intermediare care alimentează celelalte stadii j' $b_{i(jj')} g_{i(jj')}$ și produse intermediare utilizate la procese secundare în afara sistemului $g_{i(jO_1)}$, $(1 - b_{i(jj)})\, g_{i(jj)}$, $(1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')}$ ($i = A, B, C, D$).

Fluxurile de materiale ale sistemului sînt indicate în figura 2.

Se cere să se determine structura optimă a sistemului corespunzător beneficiului maxim care poate fi obținut la o cantitate de produs finit exprimată în component E de 500 000 t/an, în două variante, și anume:

1. Fără capacități standardizate ale stadiilor.
2. Cu următoarele capacități standardizate:

stadiul 1: $K(1)$ (220 000 $\pm$5 %).

stadiul 2: $K(2)$ (50 000 $\pm$ 5%).

stadiul 3: $K(3)$ (160 000 $\pm$ 5%).

stadiul 4: $K(4)$ (180 000 $\pm$ 5%).

$K(j)$ este un număr întreg nenegativ.

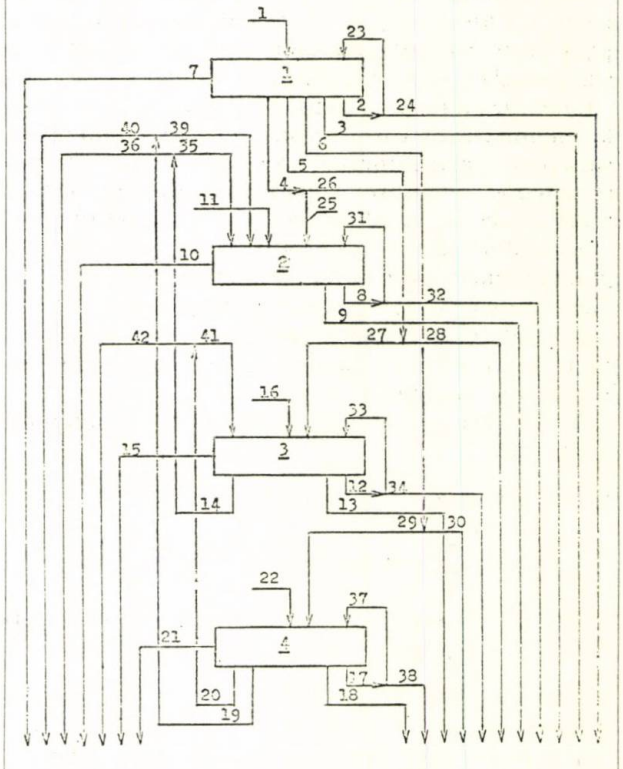


Fig. 2. Sistemul complex constituit din stadiile 1—4.

1—4 — stadiu; 1 — $g_{A(01)}$; 2 — $g_{A(11)}$; 3 — $g_{A(10)1}$; 4 — $g_{B(12)}$; 5 — $g_{C(13)}$; 6 — $g_{D(14)}$; 7 — $\Sigma g_{i(10)2}$; 8 — $g_{B(22)}$; 9 — $g_{B(20)1}$; 10 — $\Sigma g_{i(20)2}$; 11 — $g_{B(02)}$; 12 — $g_{C(33)}$; 13 — $g_{C(30)1}$; 14 — $g_{B(32)}$; 15 — $\Sigma g_{i(30)2}$; 16 — $g_{C(03)}$; 17 — $g_{D(44)}$; 18 — $g_{D(40)1}$; 19 — $g_{B(42)}$; 20 — $g_{C(43)}$; 21 — $\Sigma g_{i(40)2}$; 22 — $g_{D(04)}$; 23 — $b_{A(11)}\, g_{A(11)}$; 24 — $(1-b_{A(11)})\, g_{A(11)}$; 25 — $b_{B(12)}\, g_{B(12)}$; 26 — $(1-b_{B(12)})\, g_{B(12)}$; 27 — $b_{C(13)}\, g_{C(13)}$; 28 — $(1-b_{C(13)})\, g_{C(13)}$; 29 — $b_{D(14)}\, g_{D(14)}$; 30 — $(1-b_{D(14)})\, g_{D(14)}$; 31 — $b_{B(22)}\, g_{B(22)}$; 32 — $(1-b_{B(22)})\, g_{B(22)}$; 33 — $b_{C(33)}\, g_{C(33)}$; 34 — $(1-b_{C(33)})\, g_{C(33)}$; 35 — $b_{B(32)}\, g_{B(32)}$; 36 — $(1-b_{B(32)})\, g_{B(32)}$; 37 — $b_{D(44)}\, g_{D(44)}$; 38 — $(1-b_{D(44)})\, g_{D(44)}$; 39 — $b_{B(42)}\, g_{B(42)}$; 40 — $(1-b_{B(42)})\, g_{B(42)}$; 41 — $b_{C(43)}\, g_{C(43)}$; 42 — $(1-b_{C(43)})\, g_{C(43)}$.

Datele inițiale:

Cantitățile de materii prime disponibile care alimentează stadiile:

$$g_{A\,(01)} \leqslant 1\,200\,000 \text{ t/an.}$$
$$g_{B\,(02)} \leqslant 50\,000 \text{ t/an.}$$
$$g_{C\,(03)} \leqslant 500\,000 \text{ t/an.}$$
$$g_{D\,(04)} \leqslant 800\,000 \text{ t/an.}$$

Fracțiile de transformare în stadii:

$$c_{A\,(11)} = 0{,}0291$$
$$c_{B\,(12)} = 0{,}0500$$
$$c_{C\,(13)} = 0{,}0040$$
$$c_{D\,(14)} = 0{,}0020$$
$$c_{A\,(10)1} = 0{,}0003$$
$$\left.\begin{aligned} c_{E\,(10)2} &= 0{,}2300 \\ c_{F\,(10)2} &= 0{,}6846 \end{aligned}\right\} \quad \Sigma c_{i\,(10)2} = 0{,}9146$$
$$c_{B\,(22)} = 0{,}3880$$
$$c_{B\,(20)1} = 0{,}0040$$
$$\left.\begin{aligned} c_{E\,(20)2} &= 0{,}4700 \\ c_{G(20)2} &= 0{,}1380 \end{aligned}\right\} \quad \Sigma c_{i\,(20)2} = 0{,}6080$$
$$c_{B\,(32)} = 0{,}0800$$
$$c_{C\,(33)} = 0{,}1455$$
$$c_{C\,(30)1} = 0{,}0015$$
$$\left.\begin{aligned} c_{E\,(30)2} &= 0{,}3000 \\ c_{H\,(30)2} &= 0{,}4730 \end{aligned}\right\} \quad \Sigma c_{i\,(30)2} = 0{,}7730$$
$$c_{B\,(42)} = 0{,}0700$$
$$c_{C\,(43)} = 0{,}0200$$
$$c_{D\,(44)} = 0{,}0485$$
$$c_{D\,(40)1} = 0{,}0005$$
$$\left.\begin{aligned} c_{E\,(40)2} &= 0{,}2700 \\ c_{I\,(40)2} &= 0{,}5910 \end{aligned}\right\} \quad \Sigma c_{i\,(40)2} = 0{,}8610$$

Prețurile de vînzare ale materiilor prime, ale produselor intermediare și ale produselor finite:

$v_{gA\,(01)}$, $v_{gA(11)} = 0{,}35$ mii lei/t;

$v_{gB\,(02)}$, $v_{gB\,(12)}$, $v_{gB\,(22)}$, $v_{gB\,(32)}$, $v_{gB\,(42)} = 1{,}00$ mii lei/t;

$v_{gC\,(03)}$, $v_{gC\,(13)}$, $v_{gC\,(33)}$, $v_{gC\,(43)} = 0{,}40$ mii lei/t;

$v_{gD\,(04)}$, $v_{gD\,(14)}$, $v_{gD\,(44)} = 0{,}60$ mii lei/t;

$v_{gA\,(10)1}$, $v_{gB\,(20)1}$, $v_{gC\,(30)1}$, $v_{gD\,(40)1} = 0$;

$v_{gi\,(10)2} = 1{,}15$ mii lei/t;

$v_{gi\,(20)2} = 2{,}46$ mii lei/t;

$v_{gi\,(30)2} = 1{,}58$ mii lei/t;

$v_{gi\,(40)2} = 1{,}37$ mii lei/t.

Costurile de operare în stadii:

$v'_{\Sigma gi\,(1))} = 0{,}45$ (varianta 1), 0,42 (varianta 2) mii lei/t;

$v'_{\Sigma gi\,(2)} = 0{,}95$ (varianta 1), 0,85 (varianta 2) mii lei/t;

$v'_{\Sigma gi\,(3)} = 0{,}88$ (varianta 1), 0,80 (varianta 2) mii lei/t;

$v'_{\Sigma gi\,(4)} = 0{,}64$ (varianta 1), 0,60 (varianta 2) mii lei/t.

Costurile suplimentare pentru recirculare:

$v'_{gA\,(11)}$, $v'_{gB\,(22)}$, $v'_{gC\,(33)}$, $v'_{gD\,(44)} = 0{,}01$ mii lei/t.

Determinarea structurii optime a sistemului

Considerînd că structura optimă a sistemului este structura care corespunde bilanțului optim de materiale, se folosește pentru determinarea acesteia un model matematic descris anterior [2], [3].

Conform datelor problemei se obține următorul sistem de restricții:

$$x_1 = x_2 + x_3 \tag{1}$$
$$x_3 + x_{27} = 0{,}0291x_1 \tag{2}$$
$$x_4 = 0{,}0003x_1 \tag{3}$$
$$x_5 + x_{28} = 0{,}0500x_1 \tag{4}$$
$$x_6 + x_{29} = 0{,}0040x_1 \tag{5}$$
$$x_7 + x_{30} = 0{,}0020x_1 \tag{6}$$
$$x_8 = 0{,}9146x_1 \tag{7}$$
$$x_9 = x_5 + x_{10} + x_{17} + x_{23} + x_{13} \tag{8}$$
$$x_{10} + x_{31} = 0{,}3880x_9 \tag{9}$$
$$x_{11} = 0{,}0040x_9 \tag{10}$$
$$x_{12} = 0{,}6080x_9 \tag{11}$$
$$x_{14} = x_6 + x_{24} + x_{15} + x_{19} \tag{12}$$
$$x_{15} + x_{33} = 0{,}1455x_{14} \tag{13}$$
$$x_{16} = 0{,}0015x_{14} \tag{14}$$
$$x_{17} + x_{32} = 0{,}0800x_{14} \tag{15}$$
$$x_{18} = 0{,}7730x_{14} \tag{16}$$
$$x_{20} = x_7 + x_{21} + x_{26} \tag{17}$$
$$x_{21} + x_{36} = 0{,}0485x_{20} \tag{18}$$
$$x_{22} = 0{,}0005x_{20} \tag{19}$$
$$x_{23} + x_{34} = 0{,}0700x_{20} \tag{20}$$
$$x_{24} + x_{35} = 0{,}0200x_{20} \tag{21}$$
$$x_{25} = 0{,}8610x_{20} \tag{22}$$
$$0{,}23x_1 + 0{,}47x_9 + 0{,}30x_{14} + 0{,}27x_{20} = 500\,000 \tag{23}$$
$$x_2 \leqslant 1\,200\,000 \tag{24}$$
$$x_{13} \leqslant 80\,000 \tag{25}$$
$$x_{19} \leqslant 500\,000 \tag{26}$$
$$x_{26} \leqslant 800\,000 \tag{27}$$

Notațiile necunoscutelor sînt indicate în tabelul 1.

Funcția obiectiv corespunzătoare criteriului beneficiului maxim poate fi exprimată ca diferența dintre valoarea fluxurilor de materiale care rezultă din stadii și care constituie produse finite sau intermediare și suma formată din costurile de operare în stadii, costurile suplimentare pentru recirculare și costul fluxurilor de materiale care alimentează stadiile și constituie materii prime proaspete:

$$\begin{aligned} \max(z) = {} & v_{gi\,(10)2}\,x_8 + v_{gi\,(20)2}\,x_{12} + v_{gi\,(30)2}\,x_{18} + v_{gi\,(40)2}\,x_{25} + \\ & + v_{gA\,(11)}\,x_{27} + v_{gB\,(12)}\,x_{28} + v_{gC\,(13)}\,x_{29} + v_{gD(14)}\,x_{30} + \\ & + v_{gB\,(22)}\,x_{31} + v_{gB\,(32)}\,x_{32} + v_{gC\,(33)}\,x_{33} + v_{gB\,(42)}\,x_{34} + \\ & + v_{gC(43)}\,x_{35} + v_{gD(44)}\,x_{36} - v'_{\Sigma gi\,(1)}\,x_1 - v'_{\Sigma gi\,(2)}\,x_9 - \\ & - v'_{\Sigma gi\,(3)}\,x_{14} - v'_{\Sigma gi\,(4)}\,x_{20} - v'_{gA(11)}\,x_3 - \\ & - v'_{gB\,(22)}\,x_{10} - v'_{gC\,(33)}\,x_{15} - v'_{gD(44)}\,x_{21} - \\ & - v_{gA\,(01)}\,x_2 - v_{gB\,(02)}\,x_{13} - v_{gC\,(03)}\,x_{19} - v_{gD\,(04)}\,x_{26} \end{aligned} \tag{28}$$

Tabelul 1

VALORILE NECUNOSCUTELOR x_1—x_{33}, z.

	Varianta 1		Varianta 2	
	intrare	ieşire	intrare	ieşire
Stadiul 1				
$g_{A(01)} = x_2$	1200000,00	—	1155000,00	—
$b_{A(11)} g_{A(11)} = x_3$	35966,63	35966,63	0	0
$(1 - b_{A(11)}) g_{A(11)} = x_{27}$	—	0	—	33610,50
$g_{A(10)1} = x_4$	—	370,79	—	346,50
$b_{B(12)} g_{B(12)} = x_5$	—	0	—	0
$(1 - b_{B(12)}) g_{B(12)} = x_{28}$	—	61798,33	—	57750,00
$b_{C(13)} g_{C(13)} = x_6$	—	4943,87	—	0
$(1 - b_{C(13)}) g_{C(13)} = x_{29}$	—	0		4620,00
$b_{D(14)} g_{D(14)} = x_7$	—	0	—	0
$(1 - b_{D(14)}) g_{D(14)} = x_{30}$	—	2471,93	—	2310,00
$\Sigma g_{i(10)2} = x_8$	—	1130415,08	—	1056363,00
$\Sigma g_{i(1)} = x_1$	1235966,63	1235966,63	1155000,00	1155000,00
Stadiul 2				
$g_{B(02)} = x_{13}$	0	—	0	—
$b_{B(12)} g_{B(12)} = x_5$	0	—	0	—
$b_{B(22)} g_{B(22)} = x_{10}$	0	0	0	0
$(1 - b_{B(22)}) g_{B(22)} = x_{31}$	—	0	—	0
$b_{B(32)} g_{B(32)} = x_7$	0	—	0	—
$b_{B(42)} g_{B(42)} = x_{23}$	0	—	0	—
$g_{B(20)1} = x_{11}$	—	0	—	0
$\Sigma g_{i(20)2} = x_{12}$	—	0	—	0
$\Sigma g_{i(2)} = x_9$	0	0	0	0
Stadiul 3				
$g_{C(03)} = x_{19}$	500000,00	—	466526,67	—
$b_{C(33)} g_{C(33)} = x_{15}$	86452,01	86452,01	0	0
$(1 - b_{C(33)}) g_{C(33)} = x_{33}$	—	0	—	68874,85
$b_{C(13)} g_{C(13)} = x_6$	4943,87	—	0	—
$b_{C(43)} g_{C(43)} = x_{24}$	2776,01	—	6840,00	—
$b_{B(32)} g_{B(32)} = x_{17}$	—	0	—	0
$(1 - b_{B(32)}) g_{B(32)} = x_{32}$	—	47533,75	—	37869,33
$g_{C(30)1} = x_{16}$	—	891,26	—	710,05
$\Sigma g_{i(30)2} = x_{18}$	—	459294,87	—	365912,43
$\Sigma g_{i(3)} = x_{14}$	594171,89	594171,89	473366,67	473366,66
Stadiul 4				
$g_{D(04)} = x_{26}$	138800,41	—	342000,00	—
$b_{D(44)} g_{D(44)} = x_{21}$	0	0	0	0
$(1 - b_{D(44)}) g_{D(44)} = x_{36}$	—	6731,82	—	16587,00
$b_{D(14)} g_{D(14)} = x_7$	0	—	0	—
$b_{B(42)} g_{B(42)} = x_{23}$	—	0	—	0
$(1 - b_{B(42)}) g_{B(42)} = x_{34}$	—	9716,03	—	23940,00
$b_{C(43)} g_{C(43)} = x_{24}$	—	2776,01	—	6840,00
$(1 - b_{C(43)}) g_{C(43)} = x_{35}$	—	0	—	0
$g_{D(40)1} = x_{22}$	—	69,40	—	171,00
$\Sigma g_{i(40)2} = x_{25}$	—	119507,15	—	294462,00
$\Sigma g_{i(4)} = x_{20}$	138800,41	138800,41	342000,00	342000,00
z (mii lei/an)	441565,46		503377,18	

Înlocuind în ecuația (28) constantele prin valorile date, se obține corespunzător celor două variante considerate:

$$\max(z) = 1{,}15x_8 + 2{,}46x_{12} + 1{,}58x_{18} + 1{,}37x_{25} + 0{,}35x_{27} + \\ + 1{,}00x_{28} + 0{,}40x_{29} + 0{,}60x_{30} + 1{,}00x_{31} + 1{,}00x_{32} \\ + 0{,}40x_{33} + 1{,}00x_{34} + 0{,}40x_{35} + 0{,}60x_{36} - \\ - 0{,}45x_1 - 0{,}95x_9 - 0{,}88x_{14} - 0{,}64x_{20} - 0{,}01x_3 - \\ - 0{,}01x_{10} - 0{,}01x_{15} - 0{,}01x_{21} - 0{,}35x_2 - 1{,}00x_{13} \\ - 0{,}40x_{19} - 0{,}60x_{26} \qquad (28.1)$$

$$\max(z) = 1{,}15x_8 + 2{,}46x_{12} + 1{,}58x_{18} + 1{,}37x_{25} + 0{,}35x_{27} + \\ + 1{,}00x_{28} + 0{,}40x_{29} + 0{,}60x_{30} + 1{,}00x_{31} + 1{,}00x_{32} + \\ + 0{,}40x_{33} + 1{,}00x_{34} + 0{,}40x_{35} + 0{,}60x_{36} - 0{,}42x_1 - \\ - 0{,}85x_9 - 0{,}80x_{14} - 0{,}60x_{20} - 0{,}01x_3 - 0{,}01x_{10} - \\ - 0{,}01x_{15} - 0{,}01x_{21} - 0{,}35x_2 - 1{,}00x_{13} - \\ - 0{,}40x_{19} - 0{,}60x_{26} \qquad (28.2)$$

Prin rezolvarea modelului matematic constituit din ecuațiile (1)—(28) (care conține 36 necunoscute, 23 egalități și 4 inegalități) cu ajutorul algoritmului pentru rezolvarea problemelor de programare mixtă au fost obținute valorile din tabelul 1.

Calculele au fost efectuate cu ajutorul unui calculator electronic de tipul Felix 256. Pentru o variantă de calcul programul a generat 17 plane de tăiere adăugînd 4 restricții și 4 necunoscute suplimentare la sistemul inițial de restricții. Durata de calcul a fost 22 s.

Din tabelul 1 rezultă că în varianta 2 beneficiul maxim este cu 14% mai mare decît în varianta 1. Numărul de capacități standardizate este: 5 (stadiul 1), 0 (stadiul 2), 3 (stadiul 3) și 2 (stadiul 4).

Valorile necunoscutelor x_1—x_{36} sînt în t/an.

Bibliografie

1. Kaufmann, A., Henry-Labordère, A., Metode și modele ale cercetării operaționale, Vol. III, Editura științifică și enciclopedică, București, 1975.
2. Badea, L., Rev. Chim., 25, 1974, p. 207.
3. Badea, L., Belcea, I., Rev. Chim., 25, 1974, p. 291.

* * *

brevet

LAC PENTRU EMAILAREA CONDUCTORILOR DE CUPRU PE BAZĂ DE AMESTEC DE ACIZI POLIAMIDICI

BREVET R. S. R. NR. 60114

Invenția se referă la un lac pentru emailarea conductorilor de cupru pe bază de amestec de acizi poliamidici care este constituit dintr-un component de bază, acidul poliamidic derivat de la 4,4′-diaminodifenilmetan și N-metilpirolidonă în cantitate de 5—30% moli față de cantitatea de acid poliamidic din soluție.

Prin folosirea acestui lac, se obține o îmbunătățire a unor proprietăți fizico-mecanice a conductorilor ca: alungirea, aderența, rezistența, rezistența la abraziune, tensiunea de străpungere și termoplasticitatea și o înnobilare a lacului poliesterimidic.

Dosar nr. 70382
Data înregistrării: 03.04.1972
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: Co8G20/00
Cl.: 39 c, 22/04

Autori:

Chim. Gheorghe Mandric
Chim. Maria Brumă
Chim. Gabriela Neamțu
Ing. Mihail Constantinescu
Ing. Geta Racaru

Titular:

Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni",—Iași

ALEXANDRU PAVEL
VASILE TĂNASE

Despre mecanica realizării îmbinărilor prin mandrinare. Gradul de mandrinare și presiunea reziduală de contact

D.C. 621. 97.

As concerns the mechanics of the practical execution of joints by chucking, a correlated presentation is given of the estimation modality by calculus of the chucking degree, of the instantaneous contact pressures corresponding to the evolution of the chucking process and of the respective residual contact pressures. The paper also contains a practical application.

După cum se știe [12], gradul de mandrinare — propus pentru prima oară ca indicativ calitativ al îmbinărilor prin mandrinare de către profesorul E. Siebel [1] — se notează cu H, se exprimă în procente și se calculează cu una dintre următoarele două formule de definire (fig. 1):

$$H = H(d_o) = \frac{\Delta}{d_o} \cdot 100; \tag{1}$$

$$H' = H(s) = \frac{\Delta}{s} \cdot 100 \tag{2}$$

formula preferată în activitatea practică și reținută pentru lucrarea de față fiind formula (1).

Conform cercetărilor teoretice efectuate de Nadai [5], în timpul mandrinării, comportarea elastoplastică a plăcii tubulare survine pentru o presiune de contact *minimă:*

$$p_{2,\min} = \frac{\sigma_{0,2p}}{\sqrt{3}}, \tag{3}$$

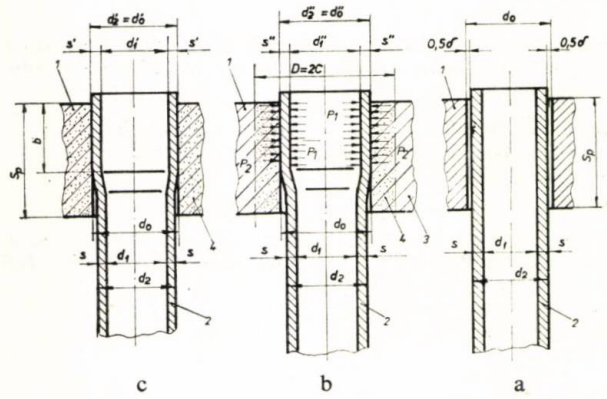


Fig. 1. Realizarea îmbinărilor pentru mandrinare. Schematizări:
a — înainte de mandrinare; *b* — în timpul mandrinării; *c* — după mandrinare; *1* — placă tubulară; *2* — elementul tubular mandrinat; *3* — zona comportării elastice a plăcii tubulare; *4* — zona comportării elastoplastice a plăcii tubulare.

pe măsura evoluției procesului de mandrinare propriu-zisă, presiunea de contact instantanee, crescătoare, fiind:

$$p_2 = \frac{\sigma_{0,2p}}{\sqrt{3}} \left(1 + 2 \ln \frac{2C}{d_o}\right) \geqslant p_{2\,\min}, \tag{4}$$

pentru care:

$$p_1 = 1{,}14\ p_2 \tag{5}$$

Evident, cu creșterea lui p_2 se va extinde și zona comportării elastoplastice a materialului plăcii tubulare din jurul orificiului în care se realizează mandrinarea, însă Nadai a reușit să demonstreze că efectul favorabil de strîngere, corespunzător unor îmbinări prin mandrinare *optime,* nu-și mai sporește intensitatea atunci cînd:

$$p_2 > p_{2\,\max} = \frac{2\,\sigma_{0,2p}}{\sqrt{3}} \tag{6}$$

Așadar, rezultă că efectele mandrinării sînt *avantajoase* numai atunci cînd se îndeplinește condiția:

$$1 + 2 \ln \frac{2C}{d_o} \leqslant 2, \tag{7}$$

de unde se obține raza maximă a zonei de comportare elastoplastică a materialului plăcii tubulare:

$$C_{\max} = 0{,}5\ D_{\max} \leqslant 0{,}824\ d_o \tag{8a}$$

respectiv, diametrul maxim al aceleiași zone:

$$D_{\max} = 1{,}648\ d_o \tag{8b}$$

Deci:

a) pentru $C = C_{\min} = r_0$, respectiv $D = D_{\min} = d_0$ (începutul mandrinării propriu-zise):

$$p_2 = p_{2\,\min} = \frac{\sigma_{0,2\,p}}{\sqrt{3}}; \tag{8}$$

$$p_1 = 1{,}14\ p_{2\,\min} \tag{9}$$

b) pentru $C = C_{\max} = 1{,}648\ r_0$ (sfîrșitul mandrinării propriu-zise eficiente):

$$p_2 = p_{2\,\max} = 1{,}155\ \sigma_{0,2\,p} \tag{10}$$

$$p_1 = 1{,}14\ p_{2\,\max} \tag{11}$$

Deplasările radiale corespunzătoare vor fi [5]:
— pentru cazul general:

$$U = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2p}}{E_p} \frac{C}{\sqrt{3}}; \quad (12)$$

— pentru cazul *a:*

$$U_o = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2p}}{E_p} \frac{d_o}{2\sqrt{3}}; \quad (13)$$

— pentru cazul *b:*

$$U_{ep} = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2p}}{E_p} \frac{D_{max}}{2\sqrt{3}} = 1{,}648\ U_o, \quad (14)$$

iar presiunea reziduală de contact se va putea evalua cu formula* (tabelul 1):

Tabelul 1

SUBȚIEREA GROSIMII PERETELUI ELEMENTULUI TUBULAR MANDRINAT PENTRU CAZUL $d_2 \times s = 25 \times 2{,}5$ mm

Tabel comparativ

δ, mm (fig. 1)	Δ_t, mm		$100 \frac{\Delta_t(22)}{\Delta_t(21)}$	0,5 δ, mm
	formula (21)	formula (22)		
0,0	0,000	0,000	—	0,0
0,2	0,125	0,125	100,00	0,1
0,4	0,249	0,250	100,40	0,2
0,6	0,373	0,375	100,54	0,3
0,8	0,496	0,500	100,81	0,4
1,0	0,618	0,625	101,13	0,5
1,2	0,741	0,750	101,21	0,6
1,4	0,862	0,875	101,51	0,7

$$p_{rez} = p_2 - m p_1;$$

$$m = \frac{2V_1 - 1}{2V_2 - 1 - 2\mu + 2(1 + \mu)} \quad (15\ a)$$

$$p_{rez} = p_2 - 0{,}636\, p_1 = k \cdot p_2; \quad (15\ b)$$

deoarece:

$$p_1 = 1{,}14\ p_2; \quad k = 0{,}275 \quad (16)$$

sau:

$$\frac{p_{rez}}{\sigma_{0,2\,p}} = \frac{p_2}{\sigma_{0,2\,p}} - 0{,}636 \frac{p_1}{\sigma_{0,2\,p}} \quad (17)$$

Rezultă:
— în cazul *a*:

$$p_{rez \cdot min} = 0{,}159 \cdot \sigma_{0,2\,p}; \quad (18)$$

— în cazul *b*:

$$p_{rez \cdot min} = 0{,}32 \cdot \sigma_{0,2\,p}, \quad (19)$$

de unde:

$$p_{rez \cdot max} \approx 2 \cdot p_{rez \cdot min} \quad (20)$$

Relația (15 *b*) își păstrează valabilitatea pentru:

$$E_t = E_p \text{ și } \mu_t = \mu_p$$

Din condiția de „volum constant", scrisă repetat pentru porțiunea de element tubular care participă efectiv (pe adîncimea de mandrinare *b)* la realizarea îmbinării prin mandrinare, se obține (în ipoteza $d_0 \approx d_0'' \approx d_0'$):

$$\Delta_t = \frac{1}{2}\left[\sqrt{d_1^2 + 2\delta d_2 + \delta^2} - d_1\right], \quad (21)$$

* După N a d a i [5], pentru $V_1 = \frac{r_1}{h} = 4$, $V_2 = \frac{r_2}{h} = 5$, $E_t = E_p$, $\mu_t = \mu_p = 0{,}3$ rezultînd $m \cong 0{,}636$

în lucrarea [13], pentru Δ_t, fiind menționată formula mai simplă**:

$$\Delta_t = \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} \delta, \quad (22)$$

rezultînd întotdeauna (tabelul 1):

$$\Delta_t < 0{,}5\ \delta \quad (23)$$

Diametrul interior al elementului tubular mandrinat, după mandrinare (fig. 1), va fi:

$$d_1' = d_1 + 2\,\Delta_t + 2\,U, \quad (24)$$

rezultînd:
— pentru cazul *a*:

$$d_{1\,min.}' = d_1 + 2\,\Delta_t + 2\,U_o = \\ = d_1 + \frac{d_2}{d_1}\delta + (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{d_o}{\sqrt{3}}; \quad (25)$$

— pentru cazul *b*:

$$d_{1\,max.}' = d_1 + 2\,\Delta_t + 2\,U_{op} = \\ = d_1 + \frac{d_2}{d_1}\delta + (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{D}{\sqrt{3}}, \quad (26)$$

deci, variația diametrului interior d_1', în timpul mandrinării propriu-zise, este:

$$\Delta d_1' = d_{1\,max}' - d_{1\,min}' = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{D - d_o}{\sqrt{3}}, \quad (27)$$

pentru $D = D_{max}$ obținîndu-se:

$$\Delta d_{1\,max}' \cong 0{,}375\,(1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} d_o \quad (28)$$

Dacă se substituie în (1) expresiile mărimilor (24), (22) și (12), atunci rezultă:

$$H = \left[(1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{C}{\sqrt{3} \cdot r_o} + \left(\frac{d_2}{d_1} - 1\right) \frac{\delta}{d_2 + \delta}\right] \cdot 100, \quad (29)$$

cu valorile: $\mu_p = 0{,}3$; $E_p = 2{,}1 \times 10^4$ daN/mm², $d_2 \times s = 25 \times 2{,}5$ mm

se obține:

$$H = \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{0,2\,p} \frac{C}{r_o} + \frac{0{,}25\,\delta}{25 + \delta}\right] \cdot 100 \quad (30)$$

Pentru:

$$1{,}000 < \frac{C}{r_o} \leqslant 0{,}649, \quad (31)$$

rezultă:

$$0{,}473\,\% < H_{opt} \leqslant 1{,}186\,\%, \quad (32)$$

și, corespunzător [rel. (15) și (29)] pentru $\sigma_{0,2,\,p} \leqslant 38$ daN/mm²:

$$3{,}49 \text{ daN/mm}^2 < p_{rez} \leqslant 12{,}05 \text{ daN/mm}^2 \quad (33)$$

** Pentru $\delta \leqslant 1{,}4$ mm, formula simplificată și mai simplă (22) duce la valori Δ_t mai mari cu cel mult 1,5% (tabelul 1) decît valorile corespunzătoare formulei exacte și mai complicate.

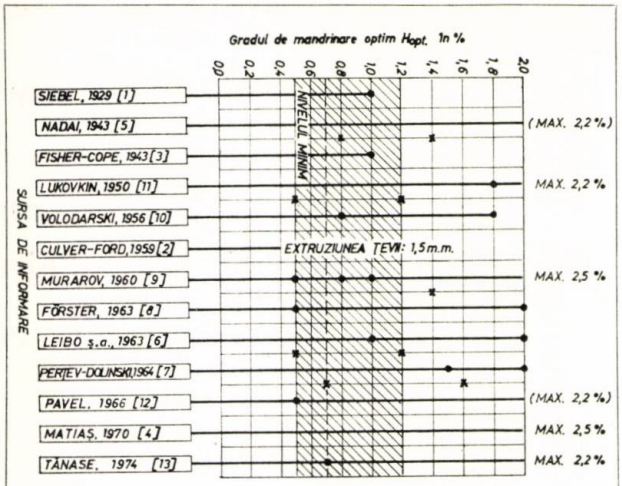


Fig. 2. Valorile optime ale gradului de mandrinare. Grafic comparativ:

● — punctele care corespund valorilor H_{opt} indicate în lucrările citate; x — punctele care corespund valorilor H_{opt} indicate în anumite lucrări de sinteză (manuale, ghiduri, coduri, norme de proiectare, etc.), nereprezentative, dar specifice, necitate; — — — nivelul minim H_{opt} indicat în lucrarea [13]. Domeniul haşurat — domeniul valorilor H_{opt} obţinute în acest studiu.

În figura 2, valorile optime ale gradului de mandrinare (32), obţinute în această lucrare, sînt comparate sugestiv şi concludent cu cele indicate în diferite alte surse bibliografice [1—13]. O comparaţie cu semnificaţie informativă, a anumitor valori ale mărimilor p_{rez} şi H este prezentată, de asemenea, în tabelul 2.

În figura 3 este redată nomograma cu ajutorul căreia se pot determina, rapid şi suficient de precis, pentru efectuarea unor calcule practice, presiunea reziduală de contact şi gradul de mandrinare (optim) corespunzător concordant sau gradul de mandrinare (optim) şi presiunea reziduală de contact corespunzător concordantă în cazul îmbinărilor prin mandrinare, pentru care $\sigma_{0,2\,p} = 22—50$ daN/mm².

Aplicaţie. Pentru îmbinările prin mandrinare ale unui aparat de schimb de căldură cu fascicul tubular şi manta se cunosc următoarele date:

$d_2 \times s = 25 \times 2{,}5$ mm ($d_1 = 20$ mm);

$\delta = 0{,}6$ mm ($d_o = 25{,}6$ mm); $t = 32$ mm; $m = t - d_o = 6{,}4$ mm;

$E_p = 2{,}1 \times 10^4$ daN/mm²; $\mu p = 0{,}3$; $\sigma_{0,2\,p} = 38$ daN/mm².

Să se efectueze calculele specifice mecanicii realizării îmbinărilor prin mandrinare respective.

Rezolvare

1. Diametrele caracteristice ale zonei de comportare elastoplastică a materialului plăcii tubulare sînt următoarele (formulele 8):

$$D_{min} = 2\,C_{min} = d_o = 25{,}6 \text{ mm};$$

$$D_{max} = 2\,C_{max} = 1{,}649\,d_o = 42{,}208 \text{ mm};$$

rezultînd:

$$C_{min} = r_o = 12{,}8 \text{ mm};$$

$$C_{max} = 21{,}104 \text{ mm}$$

În cazul aplicaţiei date:

$$D = d_o + 2\,m' = d_2 + \delta + m = t = 25 + 0{,}6 + 6{,}4 = 32 \text{ mm}$$

deci:

$$D_{min} = 25{,}6 \text{ mm} < D = 32 \text{ mm} < D_{max} = 42{,}208 \text{ mm};$$

$$C_{min} = 12{,}8 \text{ mm} < C = 16 \text{ mm} < C_{max} = 21{,}104 \text{ mm};$$

$$1{,}000 < \frac{D}{d_o} = \frac{C}{r_o} = 1{,}25 < 1{,}649$$

2. Pentru începutul mandrinării propriu-zise ($C = C_{min} = r_o$, respectiv $D = D_{min} = d_o$) rezultă:

$$p_{2\,min} = 0{,}577\ \sigma_{0,2\,p} = 21{,}940 \text{ daN/mm}^2; \quad (3)$$

$$p_{1\,min} = 0{,}658\ \sigma_{0,2\,p} = 25{,}010 \text{ daN/mm}^2; \quad (9)$$

$$p_{rez\cdot min} = 0{,}159\ \sigma_{0,2\,p} = 6{,}023 \text{ daN/mm}^2; \quad (18)$$

$$U_o = (1 + \mu_p)\,\frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p}\,\frac{d_o}{2\sqrt{3}} =$$

$$= (1 + 0{,}3)\,\frac{38}{2{,}1 \times 10^4} \cdot \frac{25{,}6}{2\sqrt{3}} = 0{,}0174 \text{ mm}; \quad (13)$$

$$\Delta t = \frac{1}{2}\,\frac{d_2}{d_1}\,\delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{25}{20} \cdot 0{,}6 = 0{,}375 \text{ mm}; \quad (22)$$

Tabelul 2

PRESIUNEA REZIDUALĂ DE CONTACT ŞI GRADUL DE MANDRINARE

Tabel comparativ

$\frac{C}{r_o} = \frac{D}{d_o}$	Presiunea reziduală de contact p_{rez}, daN/mm²			Gradul de mandrinare H, %		
	conform teoriei					
	Nadai [5] [13]	Matiaş [4] [13]	din lucrarea prezentă	Nadai [5]: [13]	Matiaş [4][13]	din lucrarea prezentă
1,00	4,12	1,24	4,12	0,400	0,400	0,679
1,20	4,85	3,10	5,62	0,700	0,700	0,698
1,40	5,44	4,52	6,89	1,050	1,200	0,716
1,60	5,92	5,65	8,00	1,430	1,600	0,735
1,80	6,32	6,27	8,97	1,820	2,000	0,753
2,00	6,68	6,78	9,83	2,240	2,500	0,772
2,20	6,98	7,00	10,62	2,640	2,800	—
2,40	7,25	7,20	11,34	3,700	3,700	—
2,60	7,50	7,40	12,00	3,500	3,500	—
3,00	—	—	13,18	—	—	0,865

NOTĂ — Valorile p_{rez} şi H indicate şi comparate în tabel corespund îmbinărilor prin mandrinare pentru care $\sigma_{0,2p} = 26$ daN/mm² şi $\delta = 0{,}6$ mm

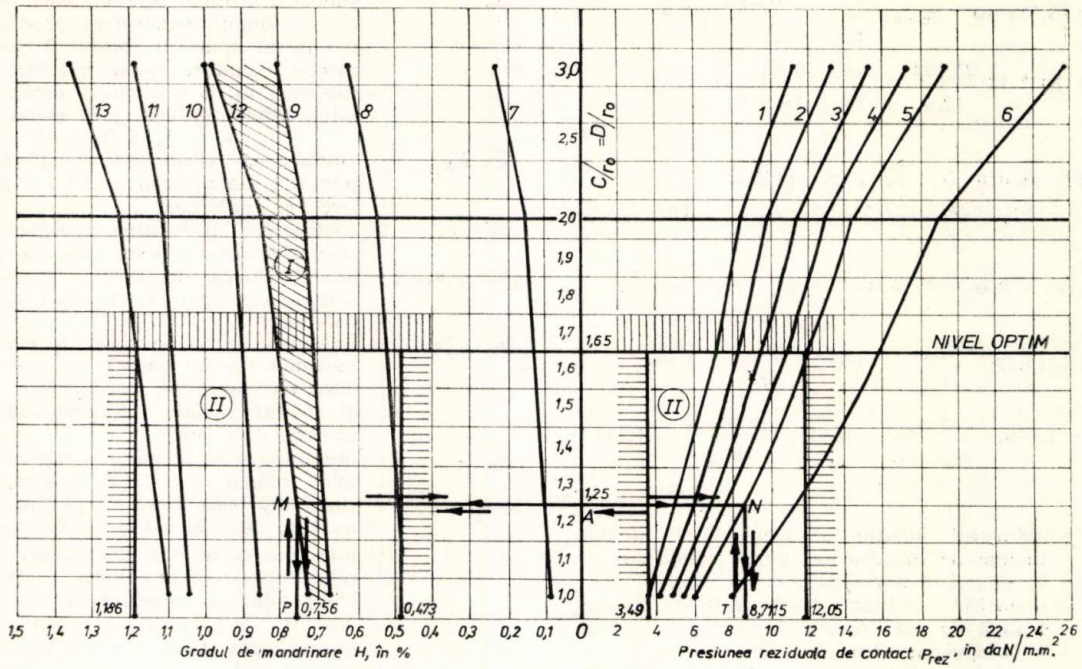


Fig. 3. Nomograma pentru determinarea presiunii reziduale de contact şi a gradului de mandrinare (optim) în cazul îmbinărilor prin mandrinare pentru care:

$\sigma_{0,2}$ p = 22 50 daN/mm², δ, mm.

În nomogramă, cu săgeţi sînt indicate valorile presiunii reziduale de contact (p_{rez} = 8,7115 daN/mm²) şi ale gradului de mandrinare optim (H_{opt} = 0,756%) la un raport C/r_0 = 1,25, valori precizate şi corelate în exemplul numeric. Nomograma 3 stabileşte grafic relaţiile între p_{rez}, H_{opt} şi racordul C/r_0.

Numărul curbei	$\sigma_{0,2}$ p, daN/mm²	Numărul curbei	$\sigma_{0,2}$ p daN/mm²
1	22	7	22
2	26	8	22
3	30	9	22
4	34	10	22
5	38	11	22
6	50	12	38
—	—	13	38

I — domeniul valorilor H pentru care δ = 0,6 mm şi $\sigma_{0,2}$ p = 22—38 daN/mm²;
II — domeniile optime ale valorilor $H = H_{opt}$ şi $p_{rez} = p_{rez\ opt}$.

$$d'_{1\,min} = d_1 + 2\,\Delta_t + 2\,U_o =$$

$$= 20 + 2 \times 0{,}375 + 2 \times 0{,}0174 = 20{,}784 \text{ mm} \quad (25)$$

$$H_{min} = \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{0,2\,p} \frac{C_{min}}{r_o} + \frac{0{,}25\,\delta}{25 + \delta}\right] \cdot 100 =$$

$$= \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot 38\ \frac{12{,}8}{12{,}8} + \frac{0{,}25 \cdot 0{,}6}{25 + 0{,}6}\right] \cdot 100 = 0{,}722\% \quad (30)$$

3. Pentru sfîrşitul mandrinării propriu-zise (C = 16,0 mm > r_0, respectiv D = 32,0 mm > d_0) rezultă:

$$p_2 = \frac{\sigma_{0,2\,p}}{\sqrt{3}} \left(1 + 2 \ln \frac{2C}{d_o}\right) =$$

$$= \frac{38}{\sqrt{3}} \left(1 + 2 \ln \frac{2 \cdot 16}{25{,}6}\right) = 31{,}730 \text{ daN/mm}^2$$

$$p_2 > p_{2\,min} = 21{,}940 \text{ daN/mm}^2 \quad (4)$$

$$p_1 = 1{,}14\,p_2 = 1{,}14 \cdot 31{,}73 = 36{,}173 \text{ daN/mm}^2$$

$$p_{rez.} = k \cdot p_2 = 0{,}275 \times 31{,}73 = 8{,}725 \text{ daN/mm}^2; \quad (16)$$

$$U = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{C}{\sqrt{3}} =$$

$$= (1 + 0{,}3) \frac{38}{2{,}1 \cdot 10^4} \cdot \frac{16}{\sqrt{3}} = 0{,}022 \text{ mm}; \quad (12)$$

$$\Delta_t = \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} \delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{25}{20} \cdot 0{,}6 = 0{,}375 \text{ mm}; \quad (22)$$

$$d'_1 = d_1 + 2\Delta_t + 2U = 20 + 2 \times 0{,}375 + 2 \times 0{,}022 =$$

$$= 20{,}794 \text{ mm}; \quad (25)$$

$$\Delta d'_1 = d'_1 - d'_{1\,min} = 20{,}794 - 20{,}784 = 0{,}010 \text{ mm}; \quad (27)$$

$$H_{opt} = \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{0,2\,p} \frac{C}{r_o} + \frac{0{,}25\,\delta}{25 + \delta}\right] \cdot 100 =$$

$$= \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot 38 \cdot \frac{16}{12{,}8} + \frac{0{,}25 \cdot 0{,}6}{25 + 0{,}6}\right] \cdot 100 = 0{,}756\% \quad (31)$$

4. Pentru situaţia ipotetică în care $C = C_{max}$ = 21,104 mm, respectiv $D = D_{max}$ = 42,208 mm, rezultă:

$$p_{2\,max} = 1{,}155\ \sigma_{0,2\,p} = 43{,}88 \text{ daN/mm}^2; \quad (10)$$

$$p_{1\,max} = 1{,}14\ p_{2\,max} = 50{,}02 \text{ daN/mm}^2; \quad (11)$$

$$p_{rez.\,max.} = 0{,}32 \cdot \sigma_{0,2\,p} = 12{,}16 \text{ daN/mm}^2; \quad (19)\ (20)$$

$$U_{ep} = (1 + \mu_p) \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \frac{D_{max}}{2\sqrt{3}} = 1{,}648\ U_o =$$

$$= 1{,}648 \cdot 0{,}0174 = 0{,}029 \text{ mm} \quad (14)$$

$$\Delta t = \frac{1}{2} \frac{d_2}{d_1} \delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{25}{20} \cdot 0{,}6 = 0{,}375 \text{ mm} \quad (22)$$

$$d'_{1\,max} = d_1 + 2\,\Delta_t + 2\,U_{ep} = 20 + 2 \times 0{,}375 + 0{,}029 =$$

$$= 20{,}808 \text{ mm}; \quad (26)$$

$$\Delta d'_{1\,max.} = 0{,}375\,(1 + \mu_p) \cdot \frac{\sigma_{0,2\,p}}{E_p} \cdot d_o =$$

$$= 0{,}375\,(1 + 0{,}3)\ \frac{38}{2{,}1 \times 10^4} \cdot 25{,}6 = 0{,}022 \text{ mm} \quad (28)$$

$$H_{max} = \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{0,2\,p} \frac{C_{max}}{r_0} + \frac{0{,}25\,\delta}{25 + \delta}\right] \cdot 100 =$$

$$= \left[3{,}574 \cdot 10^{-5} \cdot 38 \frac{21{,}104}{12{,}8} + \frac{0{,}25 \times 0{,}6}{25 + 0{,}6}\right] \cdot 100 = 0{,}810\% \qquad (29)$$

5. Aşadar, pentru $D = 32$ mm, rezultă:

$H_{min} = 0{,}722\% < H_{opt} = 0{,}756\% < H_{max} = 0{,}810\%$,

respectiv:

$$p_{rez \cdot min} < p_{rez.} = 8{,}725 \text{ daN/mm}^2 < p_{rez \cdot max}$$

deci:

$$\frac{H_{opt}}{H_{min}} = 1{,}047; \quad \frac{H_{opt}}{H_{max}} = 0{,}933; \quad \frac{H_{max}}{H_{opt}} = 1{,}071;$$

$$\frac{p_{rez.}}{p_{rez \cdot min}} = 1{,}446; \quad \frac{p_{rez.}}{p_{rez \cdot max}} = 0{,}723; \quad \frac{p_{rez \cdot max}}{p_{rez}} = 1{,}383$$

Notaţii

d_1, d_1', d_1'' — diametrul interior al elementului tubular înainte de mandrinare, după mandrinare şi în timpul mandrinării, mm

d_2, d_2', d_2'' — diametrul exterior al elementului tubular înainte de mandrinare, după mandrinare şi în timpul mandrinării, mm

s, s', s'' — grosimea peretelui elementului tubular (în zona îmbinării) înainte de mandrinare, după mandrinare şi în timpul mandrinării, mm $s = 0{,}5\,(d_2 - d_1)$; $s' = 0{,}5\,(d_2' - d_1')$; $s'' = 0{,}5\,(d_2'' - d_1'')$

d_o, d_o', d_o'' — diametrul orificiului din placa tubulară (în care se realizează mandrinarea) înainte de mandrinare, după mandrinare şi în timpul mandrinării, mm ($d_o = 2 \cdot r_o = d_1 + 2s + \delta$).

δ — jocul diametral iniţial dintre elementul tubular şi peretele orificiului din placa tubulară, mm $\delta = d_o - d_2$ (în general $\delta < 1$ mm)

s_p — grosimea plăcii tubulare, mm

b — adîncimea de mandrinare, mm.

D — diametrul (variabil în timpul mandrinării) zonei de comportare elastoplastică a materialului plăcii tubulare, la sfîrşitul fazei de premandrinare şi la începutul mandrinării propriu-zise ($D = 2\,C$), mm

U, U_o, U_{ep} — deplasările radiale corespunzătoare unui punct curent (oarecare), unui punct aflat în zona comportării elastoplastice a plăcii tubulare în momentul începerii mandrinării propriu-zise ($D = d_2'' = d_o$) sau a unui punct aflat la periferia zonei comportării elastoplastice a plăcii tubulare în timpul ($d_2'' = d_o''$), respectiv la sfîrşitul ($d_2' = d_o'$) mandrinării, mm.

Δ — evazarea suplimentară a elementului tubular ca rezultat al mandrinării propriu-zise, egală cu deformarea radială totală a sistemului element tubular—orificiu, mm

$$\Delta = d_1' - (d_1 + \delta).$$

Δ_1 — subţierea grosimii peretelui elementului tubular în timpul premandrinării (pînă în momentul epuizării jocului), mm

Δ_2 — subţierea grosimii peretelui elementului tubular în timpul mandrinării propriu-zise (din momentul epuizării jocului δ pînă în momentul finalizării îmbinării), mm

Δ_t — subţierea totală a grosimii peretelui elementului tubular îmbinat prin mandrinare, mm

$$\Delta_t = \Delta_1 + \Delta_2 = s - s'$$

E_t, E_p — modulul de elasticitate longitudinal corespunzător materialului ţevii (t) şi plăcii tubulare (p), daN/mm²

μ_t, μ_p — coeficientul lui Paisson corespunzător materialului ţevii (t) şi plăcii tubulare (p)

$\sigma_{0,2\,t}$, $\sigma_{0,2\,p}$ — limita tehnică de curgere corespunzătoare materialului ţevii (t) şi plăcii tubulare (p), daN/mm²

p_1 — presiunea ce se exercită în interiorul elementului tubular (fig. 1) în timpul mandrinării (presiunea de mandrinare), ca rezultat al apăsării radiale a dispozitivului de mandrinare, daN/mm²

p_2 — presiunea ce se exercită în exteriorul elementului tubular (fig. 1) şi în interiorul orificiului din placa tubulară (presiunea de contact) ca efect al mandrinării, daN/mm²

p_{rez} — presiunea ce se exercită în exteriorul elementului tubular şi în interiorul orificiului din placa tubulară (presiunea reziduală sau remanentă de contact), ca efect al retragerii dispozitivului de mandrinare la sfîrşitul mandrinării, daN/mm²

H, H' — gradul de mandrinare, %

t — pasul elementelor tubulare mandrinate alăturat în placa tubulară, mm

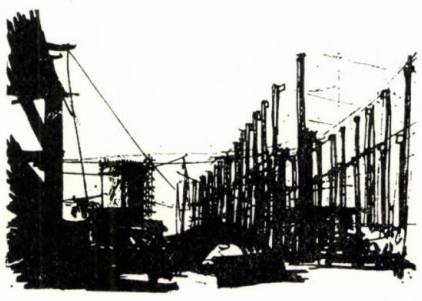
m — lăţimea minimă admisibilă a punţii dintre două elemente tubulare mandrinate alăturat: ($m = 2m' \geqslant 6$ mm), mm

V_1, V_2 — abrevieri — raportul dintre raza interioară (r_1), respectiv raza exterioară (r_2) şi grosimea elementului tubular (h), mm.:

$$V_1 = \frac{r_1}{h}; \qquad V_2 = \frac{r_2}{h}.$$

Bibliografie

1. Siebel, E. Das Einwalzen von Rohren. Mitteilungen aus dem Kaiser — Wilhelm — Institut für Eisen Forschung, **11**, 1929.
2. Culver, L. E., Ford, H. Proc. Inst. Mech. Engrs., **173**, nr. 14, 1959, p. 399.
3. Fisher, F. F., Cope, E. T. Transaction of the ASME, ian. 1943, p. 53.
4. Matiaş, A. J. Himiceskoe i Neftianoe Maşinostroenie, nr. 12, 1970, p. 27.
5. Nadai, A. D. Transactions of the ASME, 65, noiemb. 1943, p. 865,
6. Leibo, A. N. ş.a. Spravocinik mehanika neftepererabativaiuşcego zadova. Moskva, Gostoptehizdat, 1963.
7. Perţev, L. P., Dolinski, V. M. Himiceskoe i Neftianoe Maşinostroenie, nr. 3, 1964, p. 20.
8. Förster, P. Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guerike — Magdeburg (R.D.G.), **VII**, nr. 3/4, 1963.
9. Muraro v, A. P. Sudostroenie, **26**, nr. 11, 1960, p. 46.
10. Volodarski, S. M. Remont sudovîh parovîh kotlov. Leningrad, Sudpromghiz, 1956.
11. Lukovkin, A. I. Sudostroenie, nr. 9 1950, p. 37.
12. Pavel, A. Construcţia de maşini, **18**, nr. 3, 1966, p. 137. (I) şi nr. 4, 1966, p. 205, (II).
13. Tănase, V., Contribuţii la rezolvarea problemei îmbinărilor prin mandrinare folosite în construcţia agregatelor petroliere, petrochimice şi termice. Teză de doctorat. Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti, 1974.



MIHAI V. POPA

Fisurarea oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în medii cu hidrogen sulfurat

D.C. 669.14: 620.191.2

The susceptibility and the mechanism of the fissurating corrosion under tension of the steels of high mechanical resistance in media containing H_2S are presented. The influence of the ACOR-22 inhibitor on the fracturing of some steels of high mechanical resistance in solutions of NaCl + H_2S (sat) at normal temperature and at temperatures of 150° and 175°C has been studied.

În general este recunoscut că oţelurile de mare rezistenţă mecanică expuse la medii care conţin hidrogen sulfurat sînt mult mai susceptibile la coroziune fisurantă sub tensiune, decît atunci cînd această substanţă nu este prezentă. Fisurarea oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în astfel de medii este de un mare interes în industria petrolieră, deoarece o cantitate substanţială de ţiţei şi de gaz natural conţine hidrogen sulfurat. Deci, oţelurile folosite la forarea şi descoperirea acestor produse trebuie să aibă fie o rezistenţă bună la fisurare în H_2S, fie să poată fi protejate într-o oarecare măsură contra fisurării. Datorită acestui fapt, au fost efectuate numeroase studii asupra performanţei oţelurilor în medii care conţin H_2S [1—18].

Prezenţa hidrogenului sulfurat în sondele petroliere duce la fracturarea materialelor metalice tubulare de mare rezistenţă mecanică. Se consideră că fisurarea prin hidrogen este factorul important în aceste distrugeri.

Structurile şi componenţii oţelurilor, în special oţelurile carbon şi oţelurile slab aliate, fac subiectul atacului prin hidrogen la presiuni şi temperaturi ridicate. Acest atac cauzează fracturarea oţelurilor cînd acestea au fost supuse şi unor sarcini mecanice de alungire sau de îndoire. Această fracturare este rezultatul decarbonizării interne şi a fisurării intergranulare sau transgranulare asociate de o reducere a proprietăţilor mecanice ale oţelurilor, în special a ductilităţii şi a rezistenţei mecanice [6].

Susceptibilitatea oţelurilor la fisurare în medii ce conţin H_2S

a. *Influenţa factorilor mecanici şi metalurgici*

Din studiile efectuate pînă în prezent, este evident că proprietatea cea mai mult folosită spre a distinge oţelurile susceptibile de cele nesusceptibile la fisurare în H_2S, este duritatea sau rezistenţa mecanică. Astfel, se consideră că oţelurile care au duritate Rockwell mai mare de C-22 pot fi considerate susceptibile [19]. Totuşi, sub condiţii severe de tensiune mecanică şi concentraţie de H_2S, chiar şi oţelurile de duritate şi rezistenţă mecanică mai mică, prelucrate la rece pot fi suspectate de fisurare în astfel de medii [3].

Cu alte cuvinte, oţelurile de mare rezistenţă mecanică (rezistenţă la curgere mai mare de 28,16 kgf/mm²) sînt mai susceptibile la coroziune fisurantă sub tensiune în medii ce conţin H_2S. Deci, susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune în mediul de H_2S creşte cu creşterea rezistenţei la curgere a oţelurilor [20].

De asemenea, se consideră [21] că oţelurile supuse la tensiuni de întindere se vor fractura mai rapid decît cele supuse la tensiuni de îndoire, în mediul ce conţine H_2S, timpul de fracturare crescînd cu scăderea tensiunii mecanice aplicate [22] .

Susceptibilitatea oţelurilor la coroziune fisurantă sub tensiune în medii ce conţin H_2S este funcţie şi de compoziţia şi structura acestora [23]. Astfel, s-a constatat [14, 24] că creşterea conţinutului de molibden, mangan sau nichel [11, 24, 25] al oţelului micşorează rezistenţa la fisurare în aceste medii. Influenţa conţinutului de carbon [1, 24, 26—28] şi de crom [4, 14, 29] al oţelului asupra fisurării în hidrogen sulfurat este contradictorie. Herzog [27] a sugerat că prezenţa aluminiului, titanului sau vanadiului în oţel creşte rezistenţa la fisurare în H_2S, datorită formării de carburi stabile fin dispersate în reţeaua metalică. Prezenţa sulfului ca impuritate în oţel scade rezistenţa acestuia la fisurare în medii apoase ce conţin H_2S [30].

De asemenea, s-a constatat [2] că, atît structurile martensitice [31], cît şi feritice sînt mai slab rezistente la fisurare în medii cu H_2S decît structurile austenitice. Structurile sferoidizate se consideră mai puţin susceptibile la fisurare în H_2S deoarece adsorb o cantitate mai mică de hidrogen din mediu [32]. De asemenea, oţelurile călite s-au găsit [28] a fi mai rezistente la fisurare în H_2S decît oţelurile normalizate.

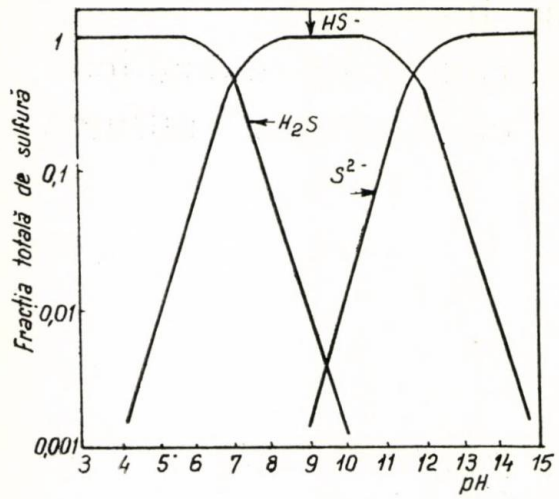


Fig. 1. Domeniul de stabilitate de pH al H_2S, HS^- și S^{2-}.

b. *Influența factorilor de mediu*

Două din cele mai importante variabile privind fisurarea oțelurilor în medii ce conțin hidrogen sulfurat sînt pH soluției și concentrația de H_2S [3, 4]. Astfel, s-a găsit că, creșterea valorii pH și corespunzător descreșterea concentrației de H_2S duce la creșterea timpului de fracturare a oțelurilor [3, 14, 33, 34]. În cazul oțelurilor carbon s-a constatat [3] că fisurarea apare chiar sub 0,1 p.p.m. H_2S în soluție.

Influența pH asupra fracturării oțelurilor în mediile cu H_2S este explicată prin acțiunea pe care o are sulfura depusă pe suprafața oțelurilor. Aceasta facilitează descărcarea hidrogenului superficial și deci difuziunea acestuia în rețeaua metalică. Astfel, se consideră că ionizarea hidrogenului sulfurat, în HS^- și S^{2-}, este funcție de pH soluției. Aceasta este dată cu aproximație în figura 1 [3] pentru domeniile de pH în care predomină una din speciile H_2S, HS^- și S^{2-}. Creșterea timpului de fracturare odată cu creșterea pH este astfel corelată într-o primă aproximație cu descreșterea concentrației moleculare de H_2S, pînă la pH = 7, cînd HS^- devine specie predominantă. A doua explicație este că ionii S^{2-} încep să îmbogățească soluția în domeniul cu pH mai mare. Creșterea timpului de fracturare poate reflecta descreșterea solubilității sulfurii de fier sau poate o modificare a structurii acesteia. Aceasta presupune că sulfura de fier formată superficial împiedică una sau ambele reacții de electrod, cea anodică fiind probabil cea mai susceptibilă.

Creșterea temperaturii mediului nu are un efect marcant asupra timpului de fracturare. Variația acestuia cu temperatura este redată în figura 2 [22].

Mecanismul fisurării oțelurilor în medii ce conțin H_2S

În urma coroziunii oțelurilor în medii ce conțin H_2S, sulfurile care se formează pe suprafața metalică pot fi [35]: Fe_9S_8, 1Fe: 1,2S și FeS. Primii doi compuși se formează cînd în mediu este prezent un exces de sulf. Acești compuși nu au o acțiune protectoare asupra oțelului.

Formarea de FeS dă naștere la formarea de hidrogen atomic, care în parte difuzează în rețeaua metalică. Sulful și ionii săi favorizează mult această difuziune, în special în domeniul de pH acid. Funcționarea cuplurilor FeS—Fe permite crearea unei „atmosfere" de protoni concentrați mai mult în jurul stratului dublu Fe-dipoli de apă. O parte din această „atmosferă", penetrează rețeaua metalică, avînd ca rezultat asupra oțelului o modificare în capacitatea sa de deformare, de stricțiune sau de alungire [35, 36]. În cazul prezenței în metal și a unei tensiuni mecanice rezultatul penetrării protonilor în rețeaua cristalină este fragilizarea metalică și fisurarea sub tensiune. În această situație, pierderea în greutate a metalului este aproape nesesizabilă față de distrugerea metalică al cărei rezultat este fisurarea și apoi fracturarea rețelei cristaline.

Hidrogenul sulfurat accelerează difuziunea protonilor în rețeaua cristalină și crește gradientul de concentrație al acestora pe suprafața metalică. Pe de altă parte, se consideră că, hidrogenul sulfurat favorizează atacul la limitele granulare conducînd la coroziunea intergranulară a rețelei metalice.

Tensiunile interne provocate de difuziunea protonilor în rețeaua metalică duc la fracturări rapide în cazul unor gradienți ridicați de protoni la suprafața metalică.

Se consideră că concentrația maximă de hidrogen care penetrează rețeaua cristalină este ușurată de prezența în rețea a unor promotori, prin formarea de hidruri a promotorului, care slăbesc legătura Fe—H. Ordinea eficacității acestor promotori este [37]:

$$S > P > Se > Te > As.$$

Cu cît este mai mare tăria legăturii promotor-hidrogen cu atît este mai slabă tăria legăturii Fe—H și mai ușor va penetra hidrogenul adsorbit în rețeaua metalică, rezultatul final fiind coroziunea fisurantă sub tensiune.

De asemenea se afirmă că [36], cantitatea de hidrogen care pătrunde în oțel depinde în primul rînd de cantitatea totală de produs de coroziune (sulfura de

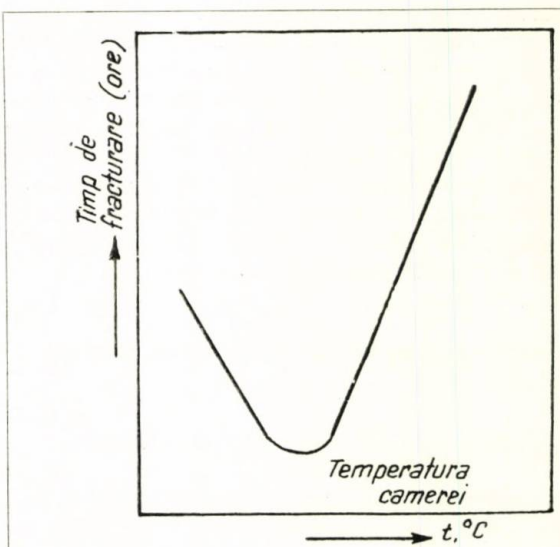


Fig. 2. Variația timpului de fracturare cu temperatura.

pe suprafaţa metalică) şi în al doilea rînd de caracteristicile de conductibilitate ale stratului — produs de coroziune, care la rîndul său poate dicta adîncimea descărcării catodice a H^+ în strat.

S m i a l o w s k i [38] arată că, fracturarea oţelurilor produsă în mediile ce conţin H_2S poate fi atribuită fragilizării metalice create de absorbţia hidrogenului din mediu. Unii autori [39] afirmă că, hidrogenul penetrează oţelul fie în formă atomică, fie în formă protonică. W e i n e r [6] consideră că, hidrogenul care a penetrat în oţel reacţionează cu carburile de fier la limitele granulare formînd metan. Presiunea metanului se ridică la valori mari şi întrucît acesta nu mai poate difuza în afara oţelului, se produce fisurarea limitelor granulare, ducînd în final la fracturarea metalică.

Alţi autori [40—45] consideră că atomii de hidrogen sau protonii care au penetrat reţeaua metalică se recombină spre a forma hidrogenul molecular. Acesta ar acţiona la fel ca şi metanul din teoria lui W e i n e r, ducînd la fisurare intergranulară sau transgranulară.

Deci, se consideră că presiunile interne create de gazul acumulat în reţeaua cristalină (hidrogen molecular sau metan) pot creşte la valori mari, creînd fisuri sau goluri, deci concentratori de tensiune care în prezenţa unei sarcini mecanice externe vor cauza deteriorarea mai rapidă a metalului.

Se consideră că [1] formarea de FeS, ca produs de coroziune al oţelului în mediul cu H_2S, este un fenomen total auxiliar care însoţeşte difuziunea hidrogenului în reţeaua metalică şi ea nu este cauza fracturării metalice, care se datoreşte numai penetrării hidrogenului în reţeaua metalică.

Identificarea căii de fisurare este dificilă [19], deoarece distrugerea metalică în mediile cu H_2S este de obicei asociată cu o singură fisură largă, fisurile secundare fiind o excepţie. Nuclearea fisurilor se produce sub suprafaţa metalică [46], propagarea lor fiind găsită de unii autori intergranulară [2, 33, 47], iar de alţi autori [3, 4, 31] transgranulară.

Iniţierea şi propagarea fisurilor depinde deci de condiţiile specifice de mediu şi de factorii microstructurali, considerîndu-se că un mecanism de adsorbţie superficială ar sta la baza fisurării oţelurilor în mediile care conţin H_2S.

Metode de protecţie a oţelurilor contra fisurării în medii ce conţin H_2S

Prin adaosul de inhibitori timpul de fracturare a oţelurilor poate fi extins; inhibitorii acţionează prin formarea unei pelicule protectoare pe suprafaţa metalică, micşorînd cantitatea de hidrogen adsorbit de metal şi deci reducînd tendinţa la fisurare a acestuia. Astfel, au fost folosiţi inhibitori organici ca alcool propargilic, dibutil tiouree, piridină [48, 49] pentru micşorarea susceptibilităţii oţelurilor la fisurare în medii ce conţin H_2S.

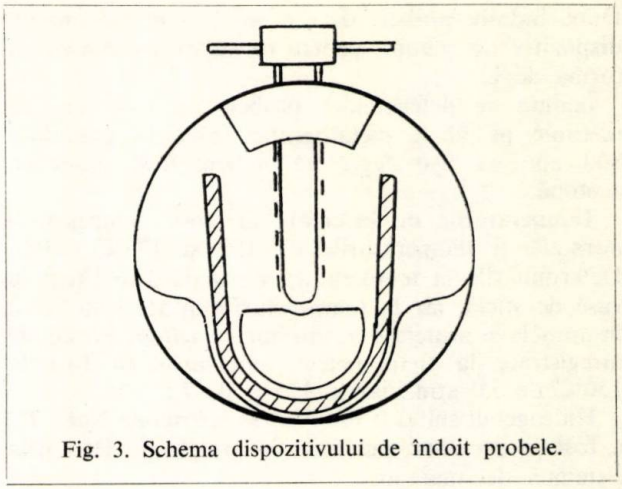


Fig. 3. Schema dispozitivului de îndoit probele.

Micşorarea timpului de fracturare prin polarizare catodică [50, 51] a indicat că folosirea protecţiei catodice sau a acoperirilor protectoare, pentru a opri fisurarea în H_2S nu ar fi eficace [22].

Tratamentele termice, aplicate în scopul obţinerii unor structuri sferoidale, sînt necesare reducerii susceptibilităţii la fisurare în medii cu H_2S [15, 19].

Încercări de rezistenţă la fisurare sub tensiune în medii de NaCl sau NaCl + H_2S s-au făcut atît pe oţeluri slab aliate, cît şi pe oţeluri inoxidabile [35, 52—59] de mare rezistenţă mecanică.

Partea experimentală

Au fost efectuate determinări privind susceptibilitatea la coroziune sub tensiune a unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică, folosite la sondele de foraj de mare adîncime. Determinările s-au efectuat pe oţeluri tip J-55, C-75, N-80 şi P105 (după API) a căror compoziţie şi structură este redată în tabelul 1. Determinările s-au efectuat în mediul de NaCl 7% + + H_2S (saturat). S-a studiat de asemenea eficienţa inhibitorului ACOR—22 constituit din compuşi organici cu greutate moleculară mare, conţinînd grupe polare organice (inhibitor de imersie) tot în mediul de NaCl 7% + H_2S (saturat).

Tensionarea probelor din plăci de oţel, cu dimensiunile 1,5 × 73,5 × 9 mm s-a făcut prin îndoire (probe în formă de U). Îndoirea probelor s-a efectuat cu dispozitivul prezentat schematic în figura 3.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA ŞI STRUCTURA OŢELURILOR

Oţel	Compoziţie chimică (%)								Structură
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V	
J—55	0,42	1,07	0,37	0,029	0,019	0,013	0,01	urme	perlită + ferită
C—75	0,37	1,48	0,29	0,014	0,016	0,14	0,07	urme	troostită
N—80	0,33	1,34	0,29	0,011	0,013	0,16	0,05	urme	sorbită
P—105	0,40	1,59	0,33	0,012	0,012	0,57	0,20	0,09	structură cu tendinţă de globulizare

După îndoire probele de oțel au fost prinse într-un dispozitiv de teflon, pentru menținerea probelor în formă de U.

Înainte de determinare probele au fost polizate mecanic pe hîrtie metalografică pînă la granulații 800, apoi au fost degresate în benzen și uscate cu acetonă.

Temperaturile de încercare au fost: temperatura normală și temperaturile de 150 și 175°C ± 3°C. Determinările la temperatura normală s-au făcut în vase de sticlă, iar la temperaturi ridicate s-au făcut în autoclave protejate în interior cu teflon. Presiunile înregistrate la manometrul autoclavei au fost la 150°C de 5,0 atm., iar la 175°C de 7,5 atm.

Hidrogenul sulfurat introdus în soluția de NaCl 7% a fost în prealabil purificat de urmele de HCl prin sistemul de mai jos:
aparat Kipp — supapă — vas spălător — vas uscător — vas cu iod — supapă — vas spălător — vas cu NaOH — vas spălător — celula de lucru.

Rezultate și discuții

Imersarea probelor în soluția de NaCl 7% + H_2S (sat) și în soluția de NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR—22 la temperatura normală a fost de 2000 ore. Singura probă fracturată a fost cea de P-105, după 1880 ore, în soluția fără inhibitor (fig. 4).

La temperaturile de 150 și 175°C timpul de imersie a probelor a fost de 375 ore. La ambele temperaturi nu s-au înregistrat fracturări ale probelor, atît în prezența, cît și în absența inhibitorului. Studiile microscopice (măriri × 220) după scoaterea probelor din soluție au indicat fisuri pe probele fără inhibitor atît la 150 cît și 175°C (conform fotografiilor din figurile 5—10).

Rezultatele încercărilor efectuate pot fi clasificate conform tabelului 2.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat cu privire la coroziunea fisurantă sub tensiune a oțelurilor de mare rezistență mecanică în medii ce conțin hidrogen sulfurat se pot trage următoarele concluzii:

Inițierea și propagarea fisurilor depinde de condițiile specifice de mediu și de factorii microstructurali ai rețelei metalice, considerîndu-se că un mecanism de adsorbție superficială ar sta la baza fisurării oțelurilor în medii ce conțin hidrogen sulfurat.

Protecția contra fisurării prin folosire de inhibitori organici este o metodă eficientă de reducere a susceptibilității la fisurare în medii ce conțin H_2S.

Pentru cazul oțelurilor studiate, în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) se observă o mai slabă rezistență la fracturare a oțelului P-105, la temperatura normală.

Inhibitorul ACOR—22 în mediul NaCl 7% + + H_2S (sat) are rolul de a mări timpul de fracturare a probelor încercate la îndoire în formă de U. Aceasta se poate explica prin lipsa fisurilor microscopice în prezența inhibitorului ACOR—22 atît la temperatura normală, cît și la temperaturile de 150 și 175°C. (conform datelor din tabelul 2). Deci, inhibitorul ACOR—22 micșorează susceptibilitatea la fisurare a oțelurilor J-55, C-75, N-80 și P-105 în medii de NaCl 7% + H_2S (sat).

Tabelul 2

Oțel	Mediu	t,°C	Timp de expunere, h	Observații
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat)	temperatura normală	2000	NF
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat)	temperatura normală	2000	NF
N—80	NaCl 7% + H_2S (sat)	temperatură normală	2000	fisuri microscopice (fig. 11)
P—105	NaCl 7% + H_2S (sat)	temperatura normală	2000	fracturat la 1880 ore
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	temperatură normală	2000	NF
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	temperatură normală	2000	NF
N—80	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	temperatura normală	2000	NF
P—105	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	temperatura normală	2000	NF
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat)	150	375	fisuri microscopice
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat)	150	375	fisuri microscopice
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	150	375	NF
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	150	375	NF
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat)	175	375	fisuri microscopice
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat)	175	375	fisuri microscopice
N—80	NaCl 7% + H_2S (sat)	175	375	fisuri microscopice
P—105	NaCl 7% + H_2S (sat)	175	375	fisuri microscopice
J—55	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	175	375	NF
C—75	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	175	375	NF
N—80	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	175	375	NF
P—105	NaCl 7% + H_2S (sat) + ACOR-22	175	375	NF

Notă : NF — nefracturat.

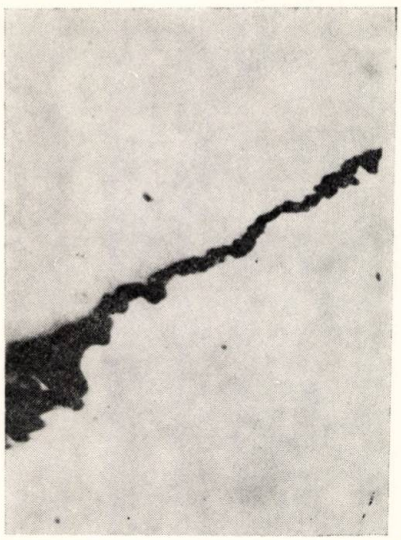


Fig. 4. Fractură în oțel P-105 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la temperatura normală (mărire × 220).

Fig. 5. Fisură în oțel J-55 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 150°C (× 220).

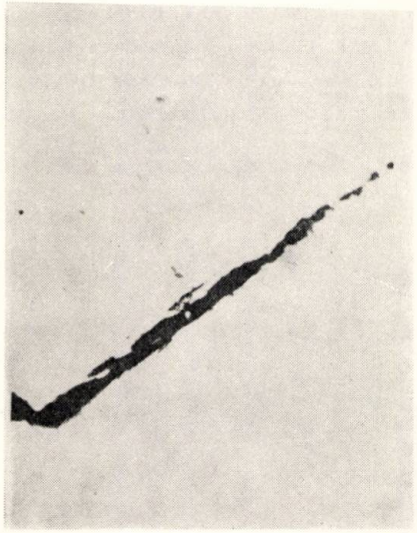


Fig. 6. Fisură în oțel J-55 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 175°C (× 220).

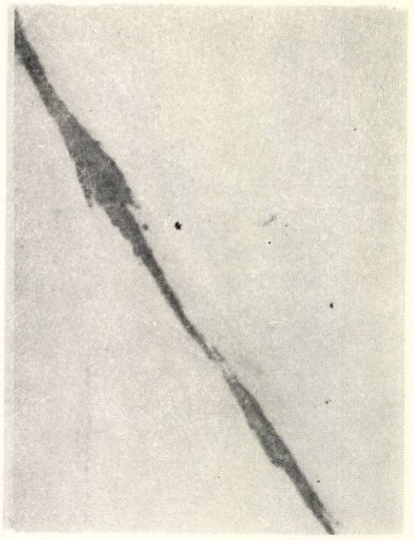


Fig. 7. Fisură în oțel C-75 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 150°C (× 220).

Fig. 8. Fisură în oțel C-75 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 175°C (×220).

Fig. 9. Fisură în oțel N-80 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 175°C (×220).

Fig. 10. Fisură în oțel P-105 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la 175°C (×220).

Fig. 11. Fisură în oțel N-80 în mediul NaCl 7% + H_2S (sat) la temperatura normală (×220).

Bibliografie

1. Bastien, P. G., Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, ed. T. N. Rhodin, Interscience, New York, 1959, p. 311.
2. Schuetz, A. E., Robertson, W. D., Corrosion, **13,** 1957, p. 437 t.
3. Hudgins, C. M. Mc. Glasson, R. L., Mehdizadeh P., Rosborough W M., Corrosion **22,** nr. 8, 1966, p. 238.
4. Fraser, J. P., Treseder, R. S., Corrosion, **8,** 1952, p. 349t.
5. Waren, D., Beckman, G. W., Corrosion, **13,** 1957, p. 631t.
6. Weiner, L. C., Corrosion, **17,** 1961, p. 137t.
7. Mc. Glasson, R. L., Greathouse, W. D., Corrosion, **15,** 1959, p. 437t.
8. Snape, E., British Corrosion Journal, **4,** 1969, p. 253.
9. Dvoracek, L. M., Corrosion, **26,** 1970, p. 177.
10. Logan, H. L., Yolken, H. T., 2nd Intern. Congr. Metallic Corrosion, NACE, Houston, 1966, p. 109.
11. Fraser, J. P., Eldredge, G. G., Tresedor, R. S., Corrosion, **14,** 1958, p. 517t.
12. Bates, J. P., Materials Protection **8,** 1969, p. 33.
13. Morton, B. B., Corrosion, **8,** 1952, p. 358t.
14. Treseder, R. S., Swanson, T. M., Corrosion, **24,** 1968, p. 31.
15. Hill, M., Kawasaki, E. P., Kronbach, G. E., Materials Protection, **11,** nr. 1, 1972, p. 19.
16. Townsend, H. E. Materials Protection **11,** nr. 10, 1972, p. 33.
17. Biernat, R. J., Robins, R. G., Electrochem. Acta., **17,** 1972, p. 1261.
18. Brophy A. J., Materials Performance, **5,** nr. 9, 1974, p. 9.
19. Phelps, E. H., Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State Univ., NACE, Houston, 1969, p. 398.
20. Leckie, H. P., Loginow A. W., Corrosion, **24,** nr. 9, 1968, p. 291.
21. Class, I., 2nd Intern. Congress on Metallic Corrosion", NACE, Houston, 1966, p. 342.
22. Townsend, E., H. Corrosion **28,** nr. 2, 1972, p. 39.
23. Popa, M. V., Petrol şi gaze **25,** nr. 2, 1974, p. 99.
24. Fraser, J. P., Eldredge, G. G., Corrosion **14,** 1958, p. 524t.
25. Yukawa, K., Hosoi, Y., Okada, H., Inouye, K., Corrosion Engn., **16,** 1967, p. 9.
26. Vollmer, L. W., Corrosion, **8,** 1952, p. 326.
27. Herzog, E., Rev. Met., **55,** 1958, p. 123.
28. Snape, E., Corrosion, **23,** 1967, p. 154.
29. Watanabe, M., Mukai, Y., Technol. Repts., Okawa Univ., **14,** 1964, p. 609.
30. Uhlig, H. H., Met. Progress **57,** 1950, p. 486.
31. Baldy, M. F., Bowden, R. C., Corrosion, **11,** 1955, p. 417t.
32. Snape, E., Corrosion, **24,** nr. 9, 1968, p. 261.
33. Prange, F. A., Corrosion, **8,** nr. 10, 1952, p. 355.
34. Hudgins, C. M., Mc. Glasson R. L., Rosborough W. M., 2nd Intern. Congr. Metallic Corrosion", NACE, Houston, 1966, p. 364.
35. Herzog, E., 3e Colloque de Metallurgie sur la Corrosion, Saclay, 1959, p. 217.
36. Martin, R. L., Materials Performance, **13,** nr. 7, 1974, p. 19.
37. Newmann, J. F., Shreir L. L., Corr. Sci., **9,** nr. 8, 1969, p. 631.
38. Smialowski, M., Hydrogen in Steel, Pergamon Press, London 1962.
39. Hofmann, w., Rauls W., Archiv. f. Eisenhüttenwesen, **32,** nr. 3, 1961.
40. Zapffe, C., Sims C., Trans. AIME, **145,** 1941, p. 225.
41. De Kazinczy, F. J., J.I.S.I., **177,** 1954, p. 85.
42. Garofolo, F., Chow, Y., Ambegaokar R., Acta Met., **8,** 1960, p. 504
43. Bilby, B. A., Hewitt, J., Acta Met., **10,** 1962, p. 587.
44. Tetelman, A. S., Robertson, W. D., Trans. AIME, **224,** 1962, p. 775.
45. Tetelman, A. S., Robertson, W. D., Acta Met., **11,** 1963, p. 415.
46. Phillips, A., Kerlins, V., Whiteson, B. V., Electron Fractography Handbook Suplement, Ohio Univ., 1966.
47. Sullivan, C. P., Welding Research Council Bulletin, **5,** 1967, p. 122.
48. Hudson, R. M., Riedy K. J., Metal Finishing, nr. 7, 1964.
49. Couper, A. S., Materials Protection **25,** nr. 10, 1969, p. 17.
50. Vollmer, L. W., Corrosion, **14,** 1958, p. 324t.
51. Morton, B. B., Corrosion, **8,** 1952, p. 358t.
52. Hancock, P., 1st Intern. Congr. Metallic Corrosion, Butterwoths, London, 1961, p. 193.
53. Townsend, H. E., Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM 1972, p. 155.
54. Inam Khokhar, M., Fugassi P., Haney E. G., Corrosion, **27,** nr. 3, 1971, p. 91.
55. Mc Guire M. F., Troiano, A. R., Hehenmann, R. F., Corrosion, **29,** nr. 7, 1973, p. 268.
56. Carter, C.S., Farwick D.G., Ross, A.M., Uchida, J.M., Corrosion, **27,** nr. 5, 1971, p. 140.
57. Asphahani, A., Uhlig, H. H., J. Electrochem. Soc., **122,** nr. 2, 1975, p. 175.
58. Mehta, M. L., Burke J., Corrosion, **31,** nr. 3, 1975, p. 108.
59. Wilde B. E., Corrosion, **27,** nr. 8, 1971, p. 326.

LIANA ROMAN
RODICA PĂTRAȘCU

Îndepărtarea acoperirilor de cupru-nichel-crom de pe piese din oțel brazate cu alamă

D.C. 541 8:669.15

A new dissolution method of Cu-Ni-Cr depositions from brass brazed steel parts is shown.
The method is applied to remove faulty Cu-Ni-Cr coatings.
The dissolution takes place in two steps: Cr-Ni multilayer dissolution from Cu and Cu layer dissolution from base metal.
The method is practical, quick and simple.
It was established a minimum rate of corrosion of base metal. The parts are again Cu-Ni-Cr plated without a suplementary brushing.

O problemă importantă în tehnica galvanizării este ridicată de necesitatea îndepărtării acoperirilor metalice executate defectuos. Procedeele de demetalizare utilizează atît metode chimice, cît și electrochimice, alegerea unui procedeu fiind legată de natura depunerii și a suportului. O demetalizare eficace trebuie să permită o îndepărtare rapidă a metalului de acoperire, fără a afecta suprafața suportului.

În acest studiu s-a urmărit găsirea unui procedeu de îndepărtare a acoperirilor de Cr—Ni—Cu de pe piese din oțel nealiat ce conțin suduri de alamă.

Condițiile speciale de lucru legate de natura suportului, sistemul oțel-alamă, au impus găsirea unui procedeu de demetalizare în două etape, prima pentru îndepărtarea simultană a cromului și nichelului și a doua, pentru dizolvarea cuprului.

În literatura de specialitate, pentru îndepărtarea cromului de pe suport de nichel, sînt indicate soluții alcaline, în cazul metodei electrochimice, și soluții acide, în cazul metodei chimice [1].

Pentru îndepărtarea nichelului de pe suport de cupru sînt indicate procedee electrochimice în băi acide, de obicei sulfurice, cu adaosuri de săruri organice [2].

Dizolvarea acoperirilor de cupru de pe metale neferoase se obține electrochimic, în soluții ce formează complecși — cianuri și polifosfați [1, 3]. Pentru îndepărtarea cuprului de pe oțel și metale feroase se poate utiliza dizolvarea electrochimică, în soluția de acid cromic [3], procedeu care are dezavantajul că pasivează puternic suportul, sau metoda chimică, în soluții de cianură de sodiu.

Partea experimentală

Pentru îndepărtarea acoperirilor de Cr—Ni—Cu de pe suport de oțel-alamă s-a folosit metoda electrochimică. S-au efectuat două grupe de determinări, plecînd de la ideea îndepărtării în două trepte a acoperirilor de Cr—Ni—Cu.

Electrozii s-au confecționat din tablă de oțel-carbon și din tablă de alamă cu o suprafață de 0,5 dm^2. Pentru determinarea acțiunii soluției de demetalizare asupra pieselor, s-au folosit epruvete cilindrice, cu $\varnothing = 60$ mm, din oțel cu suduri de alamă.

Raportul suprafețelor anod-catod a fost de 1:2.

Pentru determinarea parametrilor optimi ai operației de demetalizare s-a folosit o instalație de electroliză obișnuită.

Electroliții au fost formați din:

— soluție de acid sulfuric cu adaos de acetat de sodiu pentru îndepărtarea acoperirilor de Cr—Ni de pe suport de cupru;

— soluție de pirofosfat de sodiu și citrat de sodiu, pentru îndepărtarea cuprului.

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru s-au studiat următorii parametri: concentrația componenților soluțiilor, temperatura și densitatea de curent.

Studiul coroziunii metalului de bază s-a făcut prin examinarea la microscopul optic a stării suprafeței după demetalizare și prin determinarea pierderilor în greutate în procesul de demetalizare.

Determinarea vitezei de demetalizare s-a făcut prin măsurarea timpului necesar îndepărtării unei acoperiri cu o grosime cunoscută.

Rezultate și discuții

1. *Dizolvarea depunerilor de* Cr—Ni

Concentrația componenților, temperatura soluției și densitatea curentului au un rol hotărîtor în determinarea vitezei procesului de demetalizare și în apariția atacului substratului de cupru.

Concentrația în acid sulfuric a soluției s-a variat între limitele de 45 și 70%, iar a acetatului de sodiu între 20 și 80 g/l.

La concentrații ale acidului sulfuric mai mici de 50%, soluția atacă puternic substratul de cupru sub formă de puncte de coroziune ce pătrund pînă la

metalul de bază, care este la rîndul său atacat. La concentrații mai mari de 70%, acoperirile de crom și nichel se pasivează, dizolvarea acestora încetînd practic. Concentrația optimă a acidului sulfuric este de 60%.

Prezența acetatului de sodiu în soluție în concentrație de 40—60 g/l duce la obținerea unor viteze de demetalizare foarte bune, micșorînd totodată atacul substratului de cupru.

Creșterea temperaturii și a densității de curent influențează favorabil viteza de demetalizare (fig. 1), însă la valori mari ale temperaturii și densității de curent pe suprafața probelor s-a observat formarea unor produși de dizolvare aderenți, care împiedică operația ulterioară de decuprare. Datorită acestui fapt, valoarea maximă a temperaturii de dizolvare a cromului și nichelului nu trebuie să depășească 30—35°C. Domeniul de densități de curent practice este 20—30 A/dm², limita inferioară fiind determinată de viteza de dizolvare mică, iar cea superioară de tensiunea la borne prea mare, necesară pentru a se obține aceste densități de curent.

Acțiunea soluției de dizolvare a cromului și nichelului asupra substratului de cupru a fost studiată prin efectuarea de curbe de polarizare anodică. Curba de polarizare anodică a unui electrod de cupru efectuată în soluție de: H_2SO_4 60% 1 l, acetat de sodiu 60 g, la temperatura de 30°C, indică, la valori ale potențialului anodic mai mari de 100 mV, scăderea curentului de dizolvare la valori apropiate de starea de pasivitate (fig. 2).

În tabelul 1 sînt prezentate valorile pierderilor în greutate pentru suportul de cupru la dizolvarea cromului și nichelului în soluția menționată.

2. *Dizolvarea acoperirii de cupru*

După încercări preliminare privind compoziția electrolitului, s-a ales pentru experimentări următoarea soluție:

— pirofosfat de sodiu 120 g/l
— citrat de sodiu 40 g/l

Temperatura soluției și densitatea de curent determină acțiunea soluției asupra depunerii și asupra metalului de bază.

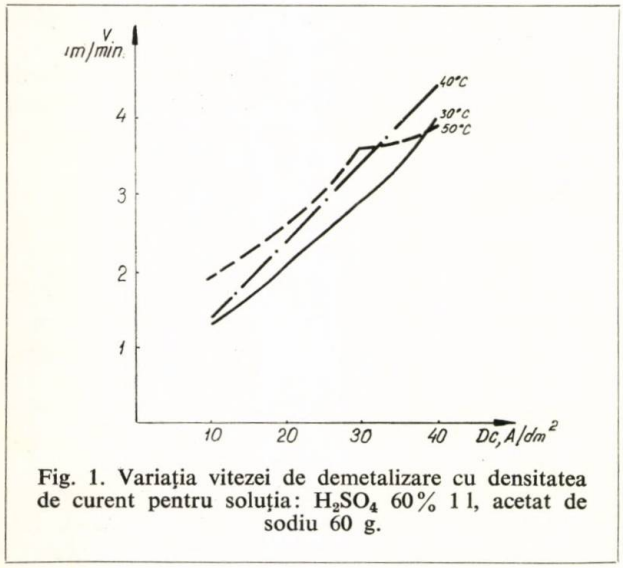


Fig. 1. Variația vitezei de demetalizare cu densitatea de curent pentru soluția: H_2SO_4 60% 1 l, acetat de sodiu 60 g.

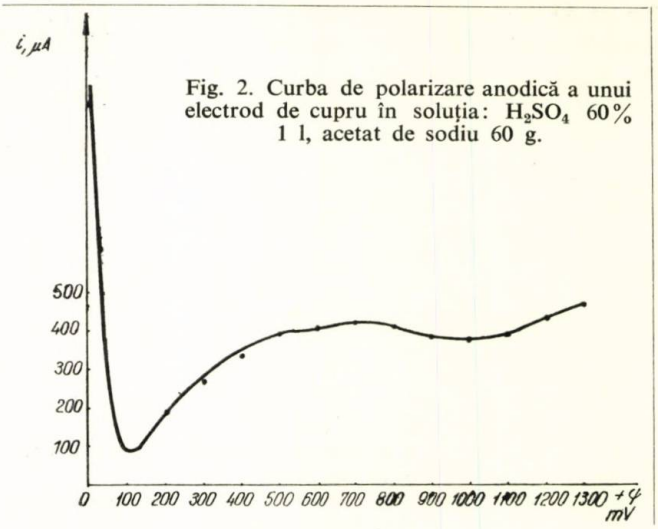


Fig. 2. Curba de polarizare anodică a unui electrod de cupru în soluția: H_2SO_4 60% 1 l, acetat de sodiu 60 g.

Tabelul 1

Temperatura, °C	Densitate de curent, A/dm²	Pierdere în greutate, mg/cm²
30	10	0,69
	20	0,76
	30	1,1
	40	0,94
40	10	0,82
	20	0,91
	30	1,02
	40	0,57
50	10	1,05
	20	1,2
	30	1,1
	40	1,6

Domeniul de temperaturi studiat a fost 40—70°C, valoarea minimă a intervalului fiind determinată de precipitarea pirofosfatului de sodiu la temperaturi mai scăzute.

Experimentările efectuate au arătat creșterea vitezei de dizolvare cu creșterea temperaturii (tabelul 2) și a densității de curent (fig. 3), în așa fel încît la 60°C viteza de demetalizare, pentru densități de curent practice (10—20 A/dm²), este dublă față de viteza obținută la 40°C.

Pierderile în greutate ale suportului în timpul dizolvării cuprului de pe electrodul-suport din alamă au valori apropiate pe tot domeniul de temperaturi, pentru aceeași densitate de curent. Valorile cele mai scăzute au fost obținute la densități de curent de 10—20 A/dm² (tabelul 2).

Tabelul 2

Temperatura, °C	Densitate de curent anodică A/dm²,	Viteză de dizolvare, μm/min.	Pierdere în greutate, mg/cm²	
			alamă	oțel
40	10	2	6,17	0
	20	2,6	8,5	0
	30	3,47	14	0,05
	40	4,66	17,2	0,07
	50	6,32	24,8	0,06
	60	8,2	30,1	0,09
50	10	3,1	3,82	0
	20	3,54	8,3	0
	30	4,3	12,4	0,05
	40	5,48	19,7	0,05
	50	7,15	23	0,07
	60	8,9	25,8	0,08
60	10	4,2	5,1	0
	20	4,5	8,48	0,10
	30	5,25	12,3	0,10
	40	6,45	15	0,13
	50	10,68	18,7	0,13
	60	14	23,8	0,15
70	10	4,8	5,21	0
	20	5,7	9	0,17
	30	6,18	14,9	0,13
	40	7,92	20,3	0,13
	50	10,52	26,5	0,17
	60	14,5	34,1	0,21

Tabelul 3

Temperatura, °C	Domeniul densităților de curent în care probele din alamă se lustruiesc, A/dm².
40	10—50
50	20—60
60	20—60
70	50—70

3. *Aspectul suprafeței metalului de bază după demetalizare*

Prin examinarea la microscopul optic a stării suprafeței epruvetelor din oțel brazat cu alamă neacoperite și apoi acoperite cu Cu—Ni—Cr și demetalizate, s-a pus în evidență lipsa atacului metalului de bază în timpul procesului de demetalizare. Măsurarea reflectivității suprafețelor probelor din oțel, înainte de acoperire și după acoperire și demetalizare, cu aparatul Erichsen 259/F a indicat valori identice ale acesteia.

În cazul probelor din alamă luciul suprafeței a crescut după demetalizare de la 60 la 80%, pentru un anumit domeniu de densități de curent caracteristic fiecărei valori de temperatură (tabelul 3).

Încercările efectuate de a reacoperi cu Cu—Ni—Cr probele demetalizate au relevat posibilitatea de a depune o nouă acoperire aderentă și cu aspect corespunzător după o decapare ușoară în acid clorhidric 1 : 1.

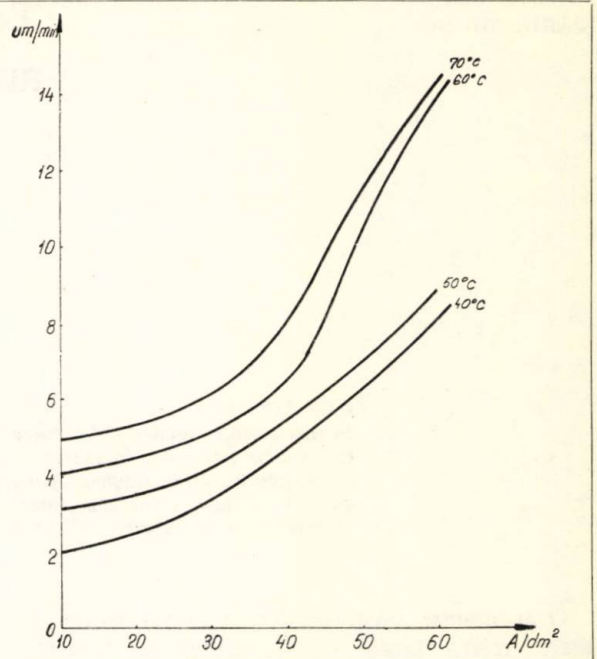


Fig. 3. Variația vitezei de demetalizare cu densitatea de curent pentru soluția: pirofosfat de sodiu 120 g/l, citrat de sodiu 40 g/l.

Concluzii

A fost elaborat și experimentat un procedeu electrochimic de îndepărtare a acoperirilor de Cu—Ni—Cr de pe suprafețe din oțel ce conțin suduri din alamă.

Procesul de îndepărtare a acoperirilor de Cu—Ni—Cr are loc în două etape:

a) dizolvarea cromului și nichelului în soluția:
- — acid sulfuric 60% 1 l
- — acetat de sodiu 40—60 g
- — temperatura 30°C
- — densitatea anodică de curent 20—30 A/dm²

b) dizolvarea cuprului în soluția:
- — pirofosfat de sodiu 120 g/l
- — citrat de sodiu 40 g/l
- — temperatura 50—60°C
- — densitatea anodică de curent 20—60 A/dm²

Procedeul are următoarele avantaje:

— Permite o îndepărtare rapidă a acoperirilor defectuoase de Cu—Ni—Cr.

— Soluțiile au o acțiune corosivă slabă asupra suportului, acesta putînd fi reacoperit fără a mai necesita o repolisare a suprafeței.

— Soluțiile utilizate sînt ieftine și nu sînt toxice.

Bibliografie

1. * * * Metal Finishing, Guidebook & Directory, 1973, p. 590.
2. Helsby, G.H., Electroplating and Metal Finishing nr. 8, 1968, p. 251.
3. Bacquise, G. „Les procédés clasiques de démétallisation" Galvano, nr. 418, 1972, p. 45.

* * *

EMIL CORDOŞ
MARIA MIOŞCU

Tendinţe în automatizarea analizelor chimice

D.C.543.06.621 – 52

In instrumental analysis the operations which preceed the measurement itself are difficult to automate. In recent years a series of instruments with different degrees of sample handling automation were manufactured. In the paper the most representative of these instruments are presented, along with a new classification. The originality of technical solutions is especially pointed out.

O examinare, chiar sumară, a literaturii de specialitate relevă faptul că în prezent au apărut noi aparate de analiză, complet automatizate, deseori operate prin computer, care prezintă totodată şi o formă estetică [1—4]. Aceste instrumente deschid perspective noi chimiei analitice, în general, şi operaţiilor de laborator, în special.

Fără îndoială, realizările în domeniul automatizării instrumentaţiei analitice condiţionează direct şi alte ramuri ale chimiei, repercusiunile lor favorabile extinzîndu-se, însă, şi asupra altor domenii ale ştiinţei şi practicii. În acest sens se menţionează realizările spectaculoase înregistrate în domeniul analizelor clinice.

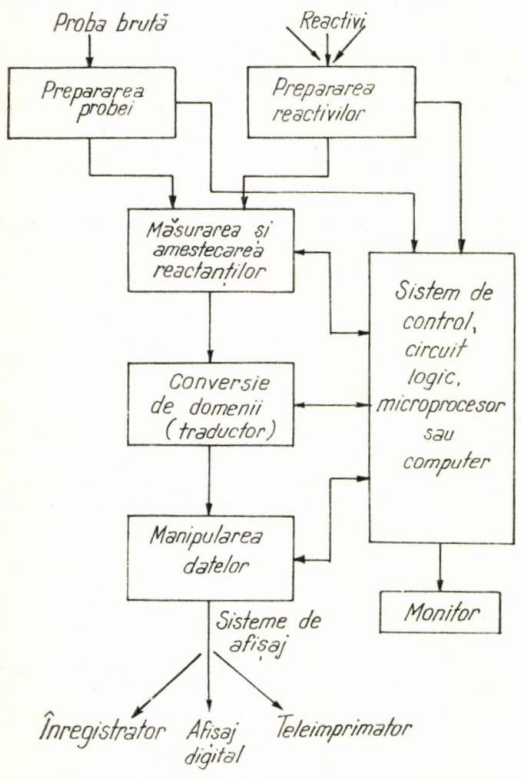


Fig. 1. Schema generală a unui aparat de analiză automată.

Analiza chimică automată presupune efectuarea unor serii de operaţii care încep cu prelucrarea probei şi sfîrşesc cu afişarea rezultatului. Prelucrarea probei (fig. 1) implică dizolvarea, diluarea, eventuala trecere peste schimbători de ioni sau filtrarea, iradierea etc. Volume determinate din soluţia probei şi din reactivi sînt apoi introduse într-o celulă de reacţie. În acest stadiu informaţiile în legătură cu o anumită specie din sistem sînt obţinute prin intermediul unui traductor, care converteşte o proprietate a sistemului într-un semnal. Prin realizarea mai multor conversii între domeniile de date se obţine rezultatul final, reprezentat cel mai adesea printr-o afişare digitală a concentraţiei speciilor în probă. Procesul în ansamblu este controlat prin intermediul unui sistem de control, de regulă de natură electronică [5, 6].

Pînă nu de mult, efortul depus de către chimiştii analişti pentru a dezvolta instrumentaţia s-a concentrat asupra obţinerii şi perfecţionării de traductori care, aşa cum s-a amintit, convertesc informaţia de natură chimică într-una electrică, radiantă sau mecanică. S-au fabricat traductori din ce în ce mai sensibili şi cu o tot mai mare stabilitate în funcţionare. Este evident, însă, faptul că pe viitor diferenţele dintre aparatele automate nu se vor mai manifesta în acest sector al traductorilor, ci în acela care asigură prepararea şi prelucrarea probei, a reactivilor, precum şi în sistemul de control. Din acest motiv, majoritatea laboratoarelor şi a centrelor de cercetare îşi îndreaptă atenţia spre automatizarea acestor sectoare.

Acelaşi considerent i-a determinat pe autori ca în această lucrare să prezinte tendinţele de dezvoltare a analizei automate după o clasificare originală, al cărei criteriu a constat în modul de automatizare a operaţiilor ce preced măsurătoarea propriu-zisă. Se conturează astfel patru mari categorii de sisteme automate de analiză:

A. Sisteme care mimează operatorul
B. Sisteme cu reactivi preambalaţi

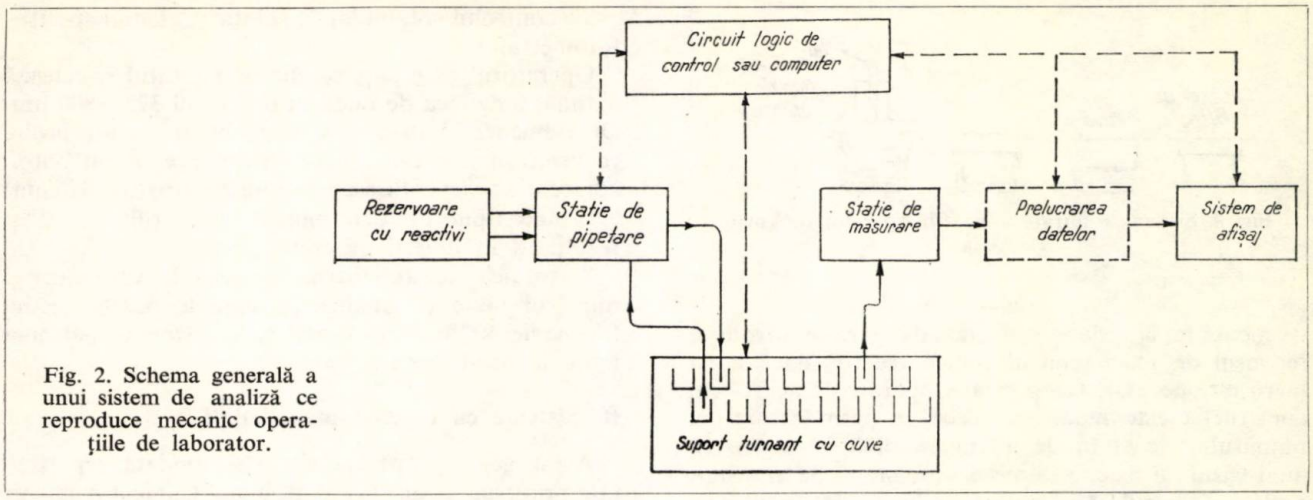


Fig. 2. Schema generală a unui sistem de analiză ce reproduce mecanic operaţiile de laborator.

C. Sisteme în flux continuu de reactivi

D. Sisteme cu amestecarea paralelă a reactivilor

Această clasificare nu este desigur exhaustivă şi rigidă. Apariţia unor noi idei va genera, probabil, alte categorii. Sînt posibile, de asemenea, multe sisteme hibride. Scopul pe care l-am urmărit pentru fiecare sistem a constat în sublinierea principiului sau, mai degrabă, a originalităţii acestuia.

A. Sisteme care mimează operatorul

Aceste sisteme efectuează o reproducere mecanică a operaţiilor de laborator, desemnînd categoria cu cei mai mulţi reprezentanţi. Procedeul pe care se bazează reprezintă o abordare simplă a problemei din punct de vedere teoretic, soluţionarea ei practică fiind, însă, destul de greu de realizat [7—13].

Un astfel de sistem conţine în mod obligatoriu o staţie de prelevare şi una de măsurare (fig. 2). Cuvele cu probe sînt aşezate de obicei pe un suport turnant. Tratamentul probelor cu reactivi se efectuează într-un alt şir de cuve, susţinute pe un alt suport. După pipetarea automată a unei cote-părţi din probă în cuvele din al doilea şir, se adaugă volumele prescrise din reactivii necesari. Se aşteaptă să aibă loc reacţia sau să ajungă într-o anumită fază, urmînd ca apoi cuvele să treacă pe la staţia de măsurare. Datele obţinute se prelucrează şi se afişează. Secvenţa tuturor operaţiilor este urmărită de un circuit de control. Acesta, dacă este computerizat, poate să facă şi prelucrarea datelor. Blocul de prelucrare a datelor poate fi, însă, şi o unitate separată.

Un reprezentant tipic al acestor sisteme îl constituie ansamblul de analiză chimică automată Pye Unicam AC 60, proiectat să execute o determinare prin parcurgerea unor etape care sînt redate sugestiv în figura 3. Probele aflate în cuve pe un suport circular ajung pe rînd în faţa staţiei de prelevare. Tubul de prelevare se scufundă în cuva cu probă şi extrage un volum din aceasta, apoi se îndreaptă spre vasul de reacţie, în care proba este transvazată prin spălare, împreună cu un volum de diluent sau din primul reactiv. În continuare, avansează următoarea probă, şi ciclul se repetă pentru toate probele. După o perioadă prestabilită de incubare, probele ajung la prima staţie de adăugare. Se adaugă un volum controlat din al doilea reactiv în fiecare vas de reacţie, care apoi depăşeşte staţia. După o nouă perioadă

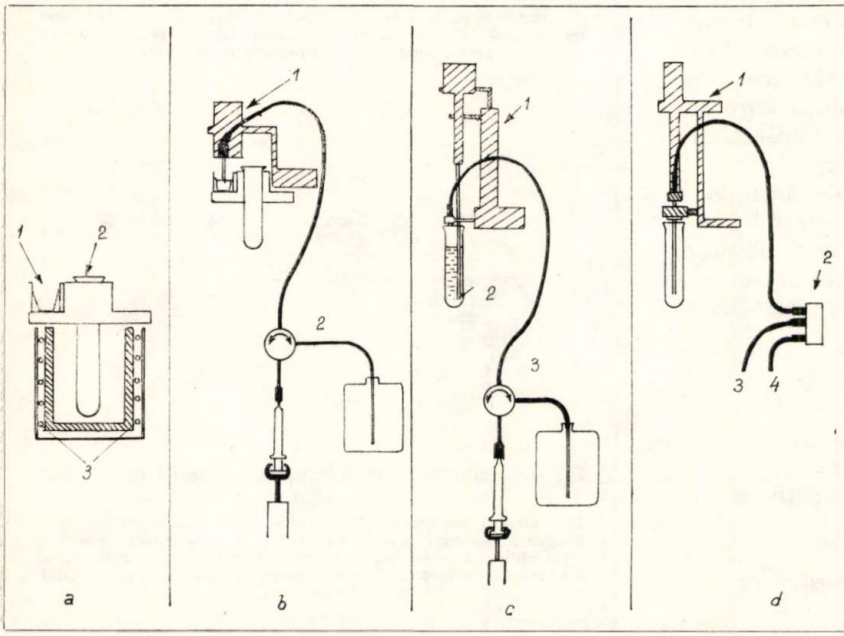


Fig. 3. Secvenţa operaţiilor în unitatea de prelucrare chimică a aparatului Pye Unicam AC 60:

a — cuva cu proba şi vasul de reacţie în suportul de transport: *1* — cuva cu probă; *2* — vas de reacţie; *3* — element de încălzire; b — prelevarea probei şi diluarea: *1* — staţia de prelevare; *2* — seringa acţionată pneumatic; c — adăugarea de reactiv: *1* — staţia de adăugare; *2* — agitare; *3* — seringa reactiv; d — transferul conţinutului vasului de reacţie în cuva de măsurare *1* — staţie de transfer; *2* — celula cu curgere continuă; *3* — la vid; *4* — la canal.

Fig. 4. Sistem de filtrare utilizat în aparatul Beckman DSA-500.

de incubare, la a doua stație de adăugare se introduce în vasul de reacție un al treilea reactiv, dacă acest lucru este necesar. Ca și în alte aparate de acest gen, construcția este modulară, ceea ce permite mărirea numărului de stații de adăugare pînă la patru. În final vasul de reacție se mișcă spre stația de transfer, unde conținutul său este trecut în celula unui spectrofotometru. Proiectarea acestei celule este astfel făcută încît cea mai mare parte a probei să fie utilizată pentru a îndepărta prin spălare orice resturi rămase din proba anterioară. În măsurătorile colorimetrice proba este menținută cîteva secunde în celulă, timp în care i se va comanda înregistratorului să opereze. Proba este apoi spălată la canal, iar ciclul se repetă pentru următoarele probe.

În acest sistem pipetele automate joacă un rol central. În ultimul timp au început să fie tot mai utilizate pompele „neangajate", denumite astfel deoarece lucrează prin dislocuire, reactivul sau soluțiile de analizat nepătrunzînd în corpul propriu-zis al pompei. Acestea sînt umplute cu apă distilată, iar vacuumul creat prin aspirarea și respingerea apei reglează cantitatea de reactiv care se adaugă. Se evită astfel orice contaminare și corodare, putîndu-se totodată lucra cu cantități foarte mici de probă. Un aparat care utilizează astfel de pompe este analizorul automat Beckman DSA 500. Acesta mai prezintă și o altă particularitate, legată de procesul de filtrare automată a probelor, care poate constitui uneori o problemă serioasă. În cazul acestui aparat operația de măsurare a probei se face concomitent cu filtrarea. Se utilizează un căpăcel de filtrare care constituie totodată și recipientul pentru soluția filtrată. Într-o stație de adăugare, proba este tratată cu reactivul de precipitare. Un sistem mecanic așează căpăcelul de filtrare peste cuva cu probă (fig. 4), după care se face vacuum, și proba este aspirată în căpăcel, de unde va fi măsurată în stația de prelevare.

Un sistem care utilizează posibilitățile unei programări electronice mai elastice este aparatul Programachem 1040, care funcționează pe bază de programare cu ajutorul unor cartele perforate, ce se introduc într-un lăcaș al aparatului. În acest mod se pot programa următoarele:

1) selectarea reactivilor;
2) controlul volumului de probă;
3) secvența operațiilor de măsurare (martor, probă, măsurarea în UV, în vizibil sau în infraroșu);
4) selectarea volumului din fiecare reactiv ce se adaugă;
5) controlul secvenței adaosurilor;
6) controlul timpilor și al temperaturilor de incubare;
7) controlul volumului de soluție prezentat spectrofotometrului.

Operatorul care supraveghează aparatul selectează manual lungimea de undă în domeniul 325—800 nm. De asemenea, dintr-o serie de probe, selectează proba ce urmează a fi cercetată prin apăsare pe un buton adiacent acesteia. Fișa cu rezultatele tipărite (15/min) cuprinde tipul de determinare, numărul probei și rezultatul în unități de concentrație.

Avantajele acestui aparat constau în varietatea și numărul mare de analize pe care le poate efectua (în medie 400/h) și în faptul că nu necesită personal înalt calificat pentru mînuire.

B. Sisteme cu reactivi preambalați

Acest gen de aparate sînt deocamdată reprezentate printr-un singur tip: Automatic Clinical Analyzer construit de firma Du Pont de Nemours [1, 2, 14].

Reactivii necesari analizei sînt conținuți în compartimentele unui pachețel de plastic, care servește totodată și de cameră de reacție și de celulă de observare. Pachețelele sînt susținute de un suport rigid pe care se trece un cod, care este citit de computerul ce operează aparatul și care programează operațiile prin care trece pachețelul (fig. 5). Acesta este purtat

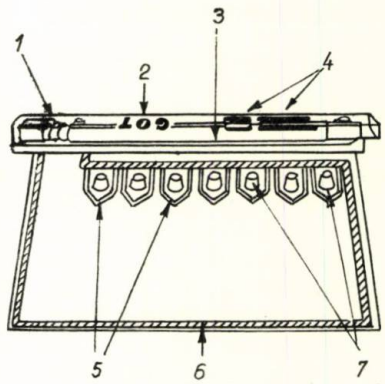


Fig. 5. Pachețelul cu rectivi preambalați utilizați în aparatul automat de analiză ACA Du Pont de Nemours: *1* — suportul pachetului; *2* — tipul analizei; *3* — coloana cromatografică: *4* — cod binar; *5* — suduri temporare; *6* — sudură permanentă; *7* — compartiment cu reactivi.

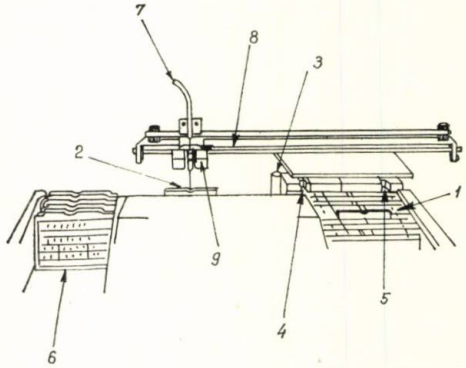


Fig. 6. Reprezentarea schematică a stației de pipetare ACA:
1 — intrarea pachetelor; *2* — poziția *A*, preluarea probei; *3* — poziția *B*, scurgere canal: *4* — poziția *C*, injectarea probei și a eluentului; *5* — poziția *D*, injectarea probei și a diluantului: *6* — ieșirea pachetelor; *7* — spre valva de ieșire; *8* — șină ghidaj; *9* — căruciorul pipetei.

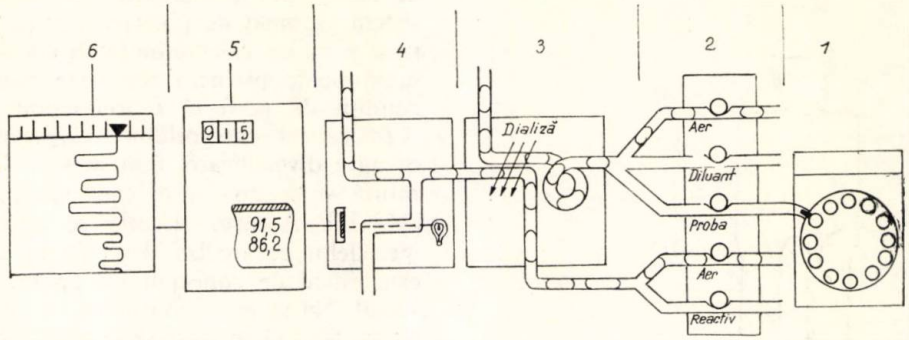


Fig. 7. Schema unui aparat de analiză în flux continuu de reactanți:
1 — probe; *2* — pompă proporționatoare; *3* — compartiment prelucrare; *4* — fotometru; *5* — imprimator digital; *6* — înregistrator.

prin mai multe stații. Astfel, în stația de prelevare (fig. 6), o seringă operată de computer prin intermediul unui motor pas cu pas introduce în pachețel proba și diluantul. Pentru fiecare puls primit de la computer seringa livrează 1 μl soluție, volumele necesare fiind astfel ușor de programat.

Pentru proba care necesită o eventuală separare, corpul ce poartă pachețelul conține și o mică coloană cromatografică. În acest caz, proba va fi întîi injectată în coloană, împreună cu un eluent adecvat, urmînd ca apoi să treacă în interiorul pachețelului.

În stația de amestecare două fălci sparg unele din compartimentele cu reactivi, care apoi se amestecă cu proba din pachețel. În cazul în care este necesar să se mai adauge și alți reactivi, operația se repetă între alte două fălci, care sparg restul compartimentelor. În final, pachetul este comprimat între două plăci cu ferăstruici de cuarț. Presiunea hidraulică generată face ca pereții pachetului să se lipească de ferăstruici, formîndu-se astfel o cuvă fotometrică. În acest stadiu se efectuează măsurarea absorbanței soluției, rezultatul fiind preluat de computer și tipărit apoi pe o fișă.

Avantajele sistemului constau în faptul că analize diferite pot fi efectuate în orice ordine, ceea ce prezintă o deosebită importanță pentru unele laboratoare. De asemenea, personalul care mînuiește aparatul nu necesită calificare, ci doar un scurt instructaj. Dezavantajele se materializează prin lipsa de versatilitate și prin dependența totală a beneficiarului de furnizor.

C. Sisteme în flux continuu de reactanți

Sistemele în flux continuu au permis pentru prima dată automatizarea prelucrării probei [14—20]. Un astfel de sistem are drept component de bază o pompă peristaltică cu mai multe tuburi, numită pompă proporționatoare. Aceasta menține relația temporală și volumetrică în întregul sistem (fig. 7).

Atît reactivii, cît și proba sînt aspirate prin tuburi subțiri de cauciuc sau material plastic, care sînt presate de niște cilindri antrenați de un lanț. Reactanții sînt împinși cu o viteză liniară bine determinată de mișcarea uniformă a acestor cilindri. Proporția necesară din reactivi și probă se asigură pe baza diferenței dintre diametrele tuburilor care îi conțin. După amestecare și, eventual, filtrare, soluțiile ajung la modulul de măsurare (fotometru), rezultatul fiind de regulă înscris pe un înregistrator. Probele sînt separate între ele prin bule de aer. Sistemul poate lucra pe unul (un tip de analiză) sau mai multe canale (pînă la 12). În acest din urmă caz, se ridică probleme serioase legate de menținerea corectă a secvenței de analiză și de sincronizarea între canale.

Aparatul în flux continuu prezintă o mare versatilitate, concretizată în faptul că se pot executa orice fel de măsurători după ce proba a fost trecută prin sistemul de pompe și tuburi. Sînt construite aparate care pe lîngă un fotometru dispun de un fluorimetru și un fotometru cu flacără. Un exemplu de înregistrare a unei analize de ser sanguin, pe șase componenți din aceeași probă, este redat în figura 8.

Aparatele în flux continuu au constituit un factor de mare progres în analiza chimică, dînd posibilitatea de mînuire a unui volum foarte mare de probe. Aceste aparate prezintă, însă, unele dezavantaje

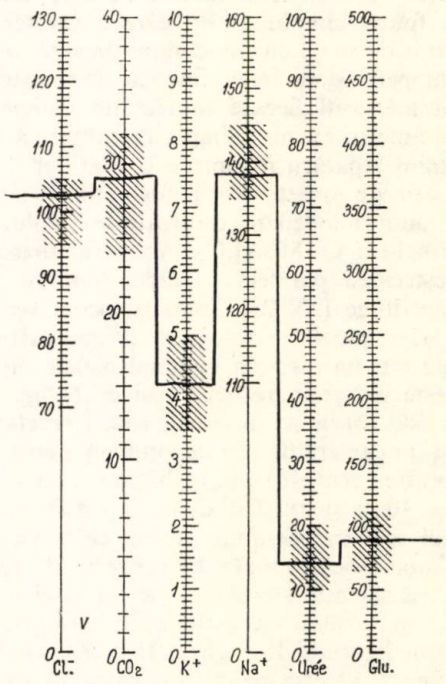


Fig. 8. O înregistrare a conținutului a șase componenți într-un ser, obținută cu ajutorul unui aparat SMA-6, Techicon.

Fig. 9. Vas cu trei compartimente pentru separarea operației de măsurare de cea de amestecare.

inerente tehnicii de flux continuu. Astfel, apar ușor contaminări între probe, ceea ce duce la falsificarea rezultatelor. Este necesară o cantitate relativ mare de reactivi. Tubulatura trebuie minuțios întreținută. În unele cazuri, pentru a se asigura volumele corecte de reactanți, aceasta trebuie schimbată zilnic.

D. Sisteme cu amestecarea paralelă a reactivilor

În cele mai multe aparate automate, reactivii sînt trecuți din pipete direct în vasul de reacție. Astfel, operația de măsurare și cea de amestecare se suprapun într-o oarecare măsură. Există, însă, și o altă alternativă, constînd în separarea în timp a operațiilor de măsurare a volumelor de cea de amestecare. Un exemplu foarte simplu de aplicare a acestei tehnici este ilustrat de vasul cu trei compartimente din figura 9, utilizat pentru studierea cineticii unor reacții [21]. Reactivii măsurați fiecare în cîte un compartiment sînt apoi amestecați prin simpla răsturnare a vasului.

Principiul separării în timp a operațiilor de măsurare de cele de amestecare, a fost utilizat și la proiectarea unor analizoare centrifugale (Rotochem II și Centrifichem GEMSAEC). Aceste analizoare permit amestecarea paralelă a reactanților cu ajutorul forței centrifuge [22, 23]. În acest scop, reactivii și probele sînt pipetate automat în compartimentele practicate într-un disc din material plastic (fig. 10 a). Discul este plasat în rotorul unei centrifuge și rotit cu circa 500 rot./min. În cursul rotirii reactanții sînt proiectați în camera de reacție, unde în cîteva secunde de la pornirea centrifugii se realizează o bună amestecare (fig. 10 b și c). Tot datorită forței centrifuge, amestecul este transferat în cuveta ce servește drept celulă fotometrică, situată la periferia discului (fig. 10 d). Aceasta este străbătută de un fascicul monocromatic, măsurîndu-i-se astfel absorbanța (fig. 10 e). Schema analizorului Rotochem II este dată în figura 11. În figura 12 este redată imaginea pe osciloscop a două serii de standarde analizate cu un astfel de aparat. Se obține astfel o imagine foarte rapidă a formei curbei de etalonare. În același timp, o serie de reacții pot fi urmărite cinetic. Combinat cu un sistem automat de pipetare pentru încărcarea discurilor și cu un calculator electronic, analizorul centrifugal poate prelucra un mare număr de probe în condiții de perfectă reproductibilitate.

În cadrul categoriilor menționate, este posibilă o mare diversificare, fapt atestat de datele din literatură și de aparatura existentă pe piața mondială [24—36]. Această situație se datorește diversității metodelor de analiză și scoate în evidență faptul că este dificil de conceput un aparat cu caracter universal. Nu se poate afirma că un sistem este superior altuia, fără să se specifice condițiile concrete de lucru, incluzînd aici numărul de probe, precizia, timpul în care trebuie dat rezultatul, numărul de componente de analizat într-o singură probă etc. Pe lîngă preocuparea susținută de a automatiza operațiile ce preced măsurătoarea, lucru arătat la începutul acestui articol, este evidentă tendința de a înlocui aparatele cu flux continuu cu aparate care lucrează discontinuu. Preocupările în acest sens au fost determinate, în primul rînd, de dezideratul înlăturării dezavantajelor aparatelor cu flux continuu. Nu înseamnă totuși că în toate cazurile s-a reușit acest lucru, preferințele chimiștilor din unele laboratoare îndreptîndu-se încă

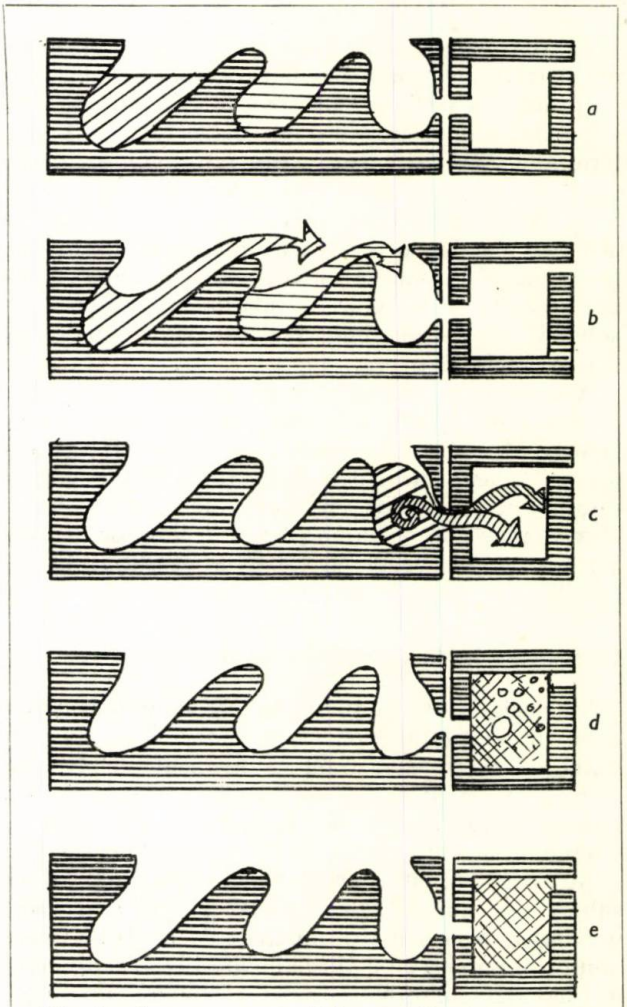


Fig. 10. Secvența amestecării reactivilor într-un analizor centrifugal.

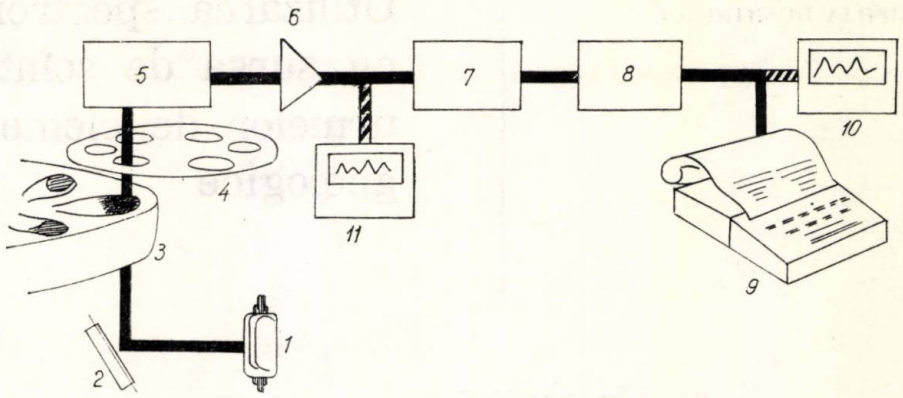


Fig. 11. Reprezentarea schematică a unui analizor centrifugal:
1 — sursă de lumină; *2* — oglindă; *3* — disc cu probe; *4* — filtre; *5* — detector; *6* — amplificator; *7* — conversor A-D; *8* — computer; *9* — teleimprimator; *10* — osciloscop; *11* — osciloscop.

spre aparatele cu pompe peristaltice. O tendință cu caracter de generalizare, care se resimte din ce în ce mai mult, este aceea de a încredința cît mai multe din sarcinile operatorului unui calculator de proces sau minicomputer.

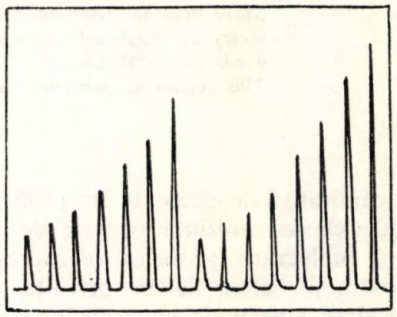
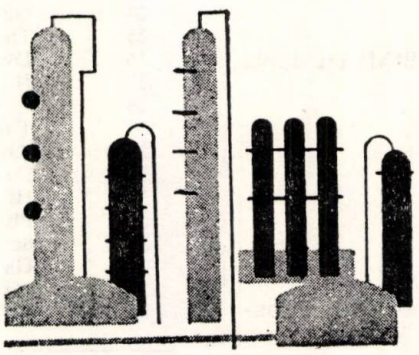


Fig. 12. Imaginea negativă obținută la un osciloscop în timpul fotometrării a două serii de soluții-standard.

Bibliografie

1. Malmstadt, H. V., Delaney, C. J. și Cordoș, E. A. C.R.C. Critical Review in Analytical Chemistry, 1972, p. 559.
2. Malmstadt, H. V., Delaney, C. J. și Cordoș, E. A. Analyt. Chem., **44**, nr. 12, 1972, 79 A.
3. Rohrbaugh, D. G., și Ramirez-Munoz, J. Analytica Chim. Acta **71**, 1974, p. 311.
4. Strobel, S. „Chemical Instrumentation", Addison-Wesley, Reading Mass., 1962.
5. Perone, S. P. Analyt. Chem. **43**, 1971, p. 1288.
6. Hicks, G. O., Evenson, M. H., Greschen, M. M. și Larson, F. C. „On Line Data Aquisition in the Clinical Laboratory" în „Computers in Biochemical Research", editori Stary H. și Waseman L., 3, Academic Press, New-York, 1969.
7. Malmstadt, H. V. și Pardue, H. L. Clin. Chem. **8**, 1962, p. 606.
8. Eggert A. A., Hiks G. P. și Davis J. E., Analyt. Chem., **43**, 1971, p. 736.
9. Fosslein, E., Musil, F., Domizi, D., Blickenstoff, L. și Lumeng, J., J. Cromatogr., **63**, 1971, p. 131.
10. Printz, M. P., Frantz, R. K. și Jenberg, V. A. Analyt. Biochem. **51**, 1973, p. 482.
11. Rampling, R. P. și Vickers, A. F. J. Phys. E. scient. Instrum., **6**, nr. 9, 1973, p. 871.
12. * * * Electronic and Associated Industries, Ltd., British Patent 1372004.
13. Morisi, G., Mochi, B. și Accardi, N. Annali Inst. Sup. Sanita., **2**, nr. 43, 1973, p. 251.
14. Wistgard, J. O. și Lahmeyer, B. L. Clin. Chem. **18**, 1972, p. 340.
15. Begg, R. D., Analyt. Chem. **43**, 1971, p. 854.
16. Laessig, H. R., Analyt. Chem. **43**, nr. 7, 1971, p. 18A.
17. Blaedel, W. J. și Laessig, R. H. „Automation of Analytical Process through Continuous Analysis", Advan. Chem. Instrum., **5**, 1966, p. 69.
18. Roodin, D. B., Proc. Soc. Analyt. Chem., **10**, nr. 9, 1973, p. 230.
19. Borst, A., de Jong, E.B.M. și Weiden, A. H., Clinica Chim. Acta, **55**, nr. 2, 1974, p. 113.
20. Winston, R. M., Clinica Chim. Acta, **53**, 1974, p. 375.
21. Iatsimirskii, K. B. „Kinetic Methods of Analysis", Pergamon Press, New York, 1966.
22. Anderson, N. G. Am. J. Clin. Pathol, **53**, 1970, p. 778.
23. Scott, C. D. și Melville, R. S., Clin. Chem., **17**, 1971, p. 6850.
24. Scott, C. D. și Burtis, C. A. Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 327A.
25. * * * Automated Analyzers Inc., British Patent 1367.907
26. Reynolds, M. J. Lab. Pract. **23**, 1974, p. 428.
27. Bosset, J. O. și Jenni, M. Lab. Pract. **22**, 1973, p. 578.
28. Goode, S. R., Montaser, A. și Crouch, S. R., Appl. Spectrosc. **27**, nr. 5, 1973, p. 355.
29. Caisey, J.D. și Riordan, B.D. Analyst London, **98**, 1973, p. 126.
30. Whitehead, D. Talanta **20**, 1973, p. 193.
31. Neeley, W. E., Wardlaw, S., Swinnen, M., Clin. Chem., **20**, 1974, p. 78.
32. Horn, B. A., Steil, S. M. și Dickie, R. J. Clin. Chim. Acta, **54**, nr. 2, 1974, p. 205.



RADU BULĂCEANU
POMPILIA DUMITRESCU

Utilizarea spectrometriei de masă cu sursă de scîntei la analiza urmelor de elemente în probe geologice

D.C. 535.336.2:539.16:551.22

More than 45 elements in various geological samples by spark source mass spectrometry are analysed up to 0,05 ppm. Relative sensitivity coefficients based on standards are established.
The technical procedure and instrumentation used, are described.

Analiza cantitativă de elemente din probe geologice prin metode clasice prezintă o serie de dificultăți, fie datorită prelucrării probelor (dezagregări, concentrări, extracții etc.) fie în privința detectării, avînd în vedere nivelul de concentrație a impurităților și interferențele elementelor majore.

În ultimii ani, s-au impus metodele de analiză directă ca, de exemplu fluorescența de raze X [1, 2, 3] și spectrometria de masă [4, 5]. Pentru o serie de probe geologice, rezultatele analitice s-au obținut prin metode combinate de fluorescență de raze X și spectrometrie de masă.

Importanța punerii la punct a acestor metode s-a relevat printre altele, cu ocazia analizării probelor de sol lunar [6], unde prin metodele analitice menționate s-au putut da indicații detaliate și precise atît asupra componenților majori, cît și asupra urmelor de elemente, pe cantități extrem de mici de probă. De asemenea, rezultate interesante s-au obținut prin aceste tehnici analitice și în cazul analizei meteoriților [7].

În general, în lucrările menționate [4, 7] s-a utilizat pentru astfel de probe spectrometria de masă cu sursă ionică, folosind drept contraelectrod niobiu sau tantal și tehnica diluției izotopice.

În această lucrare se prezintă tehnica analitică de punere în evidență a urmelor de elemente în diverse probe geologice, prin spectrometria de masă cu sursă de scîntei, pe bază de standarde de roci, pastilarea probelor efectuîndu-se cu pulbere de cărbune spectral pur.

Aparatura

— Spectrometru de masă JMS 01 B(M) cu dublă focalizare
— Microfotometru JMD-2C
— Calculator JEC-6

Condiții de operare

— Frecvența pulsului — 300 Hz
— Lățimea pulsului — 40 μs
— Tensiunea de accelerare — 24,8 kV
— Domeniul de expunere 1.10^{-13}—3.10^{-8} coulombi
— Presiunea în analizator a fost menținută sub 3.10^{-8} torri
— Timpul de expunere — 30—40 min
— Plăcile Ilford Q2

Tabelul 1

STANDARDELE ANALIZATE, (p.p.m.)

Nr. crt.	Standard element	Diabaz	Andezit	Dacit
1	Ti	6420	—	—
2	V	260	7	55
3	Cr	120	3,5	2
4	Fe	73500	—	—
5	Co	50	6	7,5
6	Ni	78	8	4
7	Cu	110	14	18
8	Zn	82	20	40
9	As	2,4	—	—
10	Rb	22,0	—	—
11	Sr	180	430	120
12	Y	25	—	—
13	Zr	100	—	—
14	Nb	10	—	—
15	Sb	1,1	—	—
16	Cs	1,0	—	—
17	Ba	180,0	—	—
18	La	12	—	—
19	Ce	23	—	—
20	Pr	4	—	—
21	Nd	17	—	—
22	Sm	4	—	—
23	Eu	1,1	—	—
24	Gd	4	—	—
25	Tb	0,8	—	—
26	Dy	4,0	—	—
27	Ho	1,0	—	—
28	Er	3,0	—	—
29	Tm	0,3	—	—
30	Yb	2,2	—	—
31	Lu	0,35	—	—
32	Hf	2,0	—	—
33	Pb	8,0	50	7,5
34	Sc	34,0	22	12,0
35	Ga	16,0	12	13
36	Ag	0,05	—	—
37	Cd	0,3	—	—

Modul de lucru

Probele fin mojarate sînt amestecate cu pulbere de grafit în raport de 1:1 în greutate şi presate sub formă de electrozi de lungime 12 mm, la presiune 100 kgf/cm².

Pentru stabilirea coeficienţilor de sensibilitate relativă s-au utilizat 3 tipuri de roci standard, a căror compoziţie a fost stabilită de laboratoare specializate, prin alte metode de analiză. Elementele componente ale acestor standarde sînt prezentate în tabelul 1.

Folosind relaţia de calcul cunoscută pentru stabilirea coeficienţilor de sensibilitate relativă (raportul dintre concentraţia măsurată şi concentraţia certificată a unui element dintr-o probă standard) s-au putut determina aceşti coeficienţi, pentru elementele prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

COEFICIENŢII DE SENSIBILITATE RELATIVĂ

Nr. crt.	Element	C_s
1	Ti	0,755
2	V	0,717
3	Cr	1,52
4	Fe	1,00
5	Co	1,53
6	Ni	2,10
7	Cu	1,43
8	Zn	2,26
9	As	2,03
10	Rb	2,10
11	Sr	3,20
12	Y	0,67
13	Pb	2,82
14	Sc	2,10
15	Ga	3,83
16	Ba	1,78

Coeficienţii stabiliţi sînt în bună concordanţă cu datele din literatură [8]. Aplicînd aceşti coeficienţi la cîteva probe de analizat, de compoziţie cunoscută, s-au obţinut valori apropiate faţă de cele certificate, conform tabelului 3.

Tabelul 3

REZULTATE OBŢINUTE PRIN APLICAREA COEFICIENŢILOR DE SENSIBILITATE RELATIVĂ, (p.p.m.)

Nr. crt.	Proba Element	Andezit 1		Andezit 2	
		val. reală	spectrometria de masă	val. reală	spectrometria de masă
1	V	109	110,5	210	198
2	Cr	2,0	3,0	3,5	5,3
3	Co	6,5	6,8	23	35,0
4	Ni	3,0	4,3	12	15,0
5	Cu	18	20,5	50	61,0
9	Zn	52	65,0	76	70,0
7	Sc	22	26,0	31	35,0
8	Ga	17	15,0	20	26,0
9	Pb	11	10,5	15	17,2
10	Sr	580	587,0	300	330,4

Tabelul 4

ELEMENTE ANALIZATE ÎN DIVERSE PROBE GEOLOGICE, (p.p.m.)

Nr. crt.	Proba Element	1	2	3	4
1	S	30	50	160	63
2	Cl	7	23	9	67
3	Sc	80	136	750	54
4	Ti	3020	1200	2080	1440
5	V	90	98	37	28
6	Cr	710	80	245	146
7	Mn	2160	880	203	532
8	Fe	—	—	7800	9800
9	Co	90	14	12	48
10	Ni	250	350	160	42
11	Cu	7	65	21	5
12	Zn	440	198	164	33
13	Ga	90	54	130	17
14	Ge	0,5	1,8	89	11
15	As	2	38	2	0,9
16	Rb	46	380	355	8
17	Sr	405	87	377	300
18	Y	9	4	4	2
19	Zr	31	19	6	16
20	Nb	0,6	3	5	2
21	Mo	32	25	7	<0,05
22	Rh	0,9	<0,05	0,5	<0,05
23	Pd	<0,05	2	0,5	<0,05
24	Ag	<0,05	1	0,5	<0,05
25	Cd	<0,05	0,5	14,0	<0,05
26	In	1,0	0,5	6,0	<0,05
27	Sn	<0,05	13	11,0	<0,05
28	Sb	1,8	0,5	0,5	<0,05
29	Cs	<0,05	39	43	2
30	Ba	235	410	1160	270
31	La	4	12	0,5	0,8
32	Ce	9	26	4	8
33	Pr	0,7	4	1	0,5
34	Nd	<0,05	12	10	<0,05
35	Sm	<0,05	0,5	8	<0,05
36	Eu	<0,05	0,5	5	<0,05
37	Gd	7,0	20,0	48	5,0
38	Tb	<0,05	<0,05	9	<0,05
39	Dy	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
40	Ho	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
41	Er	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
42	Tm	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
43	Yb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
44	Lu	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
45	Hf	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
46	Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
47	Bi	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Rezultate şi interpretări

Prelucrarea datelor s-a făcut cu ajutorul unei linii automate de calcul, folosind un calculator electronic JEC-6 cu program special şi un densitometru automat JMD-2C. În tabelul 4 sînt prezentate cîteva probe geologice de naturi diferite analizate prin tehnica menţionată.

Din datele experimentale prezentate se constată o concordanţă bună cu datele de literatură, pentru coeficienţii de sensibilitate ai elementelor, la concentraţii cuprinse între 50—5 000 p.p.m.; în cazul fierului nivelul maxim este de 10 000 p.p.m. Pentru nivele de concentraţii mai mici decît 5 p.p.m., din determinările făcute prin alte tehnici analitice s-a constatat experimental că, variaţia acestor coeficienţi de sensibilitate este în jurul valorii 1, ceea ce

nu este în concordanţă cu datele din literatură. Luînd în consideraţie faptul că, coeficienţii de sensibilitate obţinuţi în literatură, în general, au fost realizaţi la nivele de concentraţii în intervalul de 10—1000 p.p.m. şi că erorile de distribuţie a urmelor de elemente în proba solidă, la concentraţii mici (< 1 p.p.m.) sînt mult mai mari decît erorile obţinute prin utilizarea unor coeficienţi de sensibilitate relativă egali cu unitatea, pentru concentraţii mai mici de 1 p.p.m., se pot lua, în primă aproximaţie, valorile coeficienţilor de sensibilitate egale cu unitatea.

Concluzii

Aplicarea spectrometriei de masă cu sursă de scîntei, la analiza directă a probelor geologice, prezintă avantajul punerii în evidenţă cantitativ, într-o singură analiză, a majorităţii elementelor în concentraţii mici şi urme. De asemenea se pot analiza elemente care implică dificultăţi analitice deosebite (Sr, Rb, Cs, lantanide) cu cît nivelul de concentraţie este mai mic. Prin spectrometrie de masă, limitele de concentraţie pot să coboare sub 0,05 p.p.m., reproductibilitatea rezultatelor fiind în jur de 30% pentru concentraţii mai mari de 1 p.p.m.

Bibliografie

1. Dumesnil, J. C., şi Perrault, G., J. Con. Spectr., **12**, nr. 3, 1967, p. 81.
2. Harvey, P. K. şi Taylor, D. M., X-ray Spectrom. **2**, nr. 1, 1973, p. 33.
3. Fabbi, P. B., Appl. Spectroscopy, **25** nr. 3, 1971, p. 317.
4. Chupakhin, M. S., şi Polyakov, A. L., Zh. analit. Khim., **27**, nr. 3, 1972, p. 523.
5. Bonvy, G., şi Ganneau, M., Analysis, **1**, nr. 1, 1972, p. 15.
6. Holland, J. G., Seventh X-ray Analytical Conference, Durham, 1970.
7. Duval, C., Chim. analyt., **48**, nr. 10, 1966, p. 537.
8. Hamilton, E. I., şi Minski, M. J., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys, **10**, nr. 1, 1972, p. 77.

* * *

brevet

PROCEDEU DE DESTRUCŢIE A DEŞEURILOR DE FABRICAŢIE DIN INDUSTRIA FIBRELOR POLIESTERICE

BREVET R. S. R. NR. 60582

Invenţia se referă la un procedeu de destrucţie a deşeurilor de fabricaţie din industria fibrelor poliesterice prin glicoliză în prezenţă de hexafluorosilicat sau hexafluorotitanat de aluminiu şi / sau telurit de litiu, care se introduc în cantitate de 0,0250—0,085% faţă de cantitatea iniţială de deşeuri utilizîndu-se drept agent de stabilizare termo-oxidativă, fenoxifosfit de pirocatehină, care se introduce în cantitatea de 0,05—0,15% g faţă de deşeuri.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— asigură obţinerea unui produs de glicoliză (bis-glicoltereftalat) cu un conţinut mic de impurităţi (dietilenglicol, apă, acid tereftalic, aldehide) ceea ce permite utilizarea acestui monomer la obţinerea poliesterului pentru fibre, fire, folii;

— asigură obţinerea unui produs de glicoliză cu indice de galben minim, ceea ce permite utilizarea lui la policondensare în cantitate de 100% (fără a fi în amestec cu bis-glicoltereftalatul obţinut din dimetiltereftalat sau acid tereftalic);

— procedeul se poate aplica şi la valorificarea deşeurilor de copoliesteri.

Dosar nr. 75120
Data înregistrării 13.06.1973
Data publicării: 26.04.1976
Autori:
Ing. Viorica Stan
Ing. Silvia Uliciuc
Ing. Romeo Radovici
Ing. Dan Mihăiescu
Chim. Constantin Moisă
Ing. Neculai Romila

Int. cl.: Co8 G 53/22
Cl.: 39c, 16

Titular:
Combinatul de fibre sintetice, — Iaşi

NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI
VICTOR IOSIF POP

Determinarea fenolilor din apele reziduale cu ajutorul spectrelor electronice în ultraviolet

D. C. 535.338.41 : 628.54

Phenol represents one of the most important impurifiers of waste waters in refineries. By using the peculiarities of electronic spectra, a new method of determining the phenols in waste waters has been worked out. Bands from 222 nm and 269 nm have been used for that purpose. The determinations were made with water samples in which the sulphides and the non-volatile phenols are previously removed by distillation.

The statistical analysis shows that the method ranges within the limits of spectral methods. The method can also be applied to surface waters provided the possible interferences are determined as well as the value of the absorption coefficient as a function of the nature of the water subjected to analysis.

Fenolul și compușii înrudiți (crezoli, xilenoli etc.), numiți generic fenoli, constituie unul dintre cei mai de seamă agenți impurificatori ai apelor reziduale din rafinării.

Pentru determinarea fenolilor volatili, în literatură [1] sînt menționate următoarele metode:

— metoda volumetrică, care se bazează pe reacția de substituție a hidrogenului cu bromul, cu formarea 2, 4, 6-tribromfenolului, cunoscută sub denumirea de metoda lui Koppeschar, este recomandată pentru determinarea unor cantități de fenoli mai mari de 10 mg/l;

— metode colorimetrice, care utilizează drept reactivi: acidul sulfanilic, *p*-nitroanilina, 4-aminoantipirina, 2,6-dibromchinon-clorimida;

— metoda cromatografică, care necesită o extracție prealabilă și trecerea compușilor fenolici într-un solvent organic;

— metode spectrale indirecte, care necesită o extracție prealabilă cu solvenți, urmată de o concentrare.

În această lucrare se descrie o metodă pentru determinarea fenolilor volatili din apele reziduale din rafinării, utilizînd particularitățile spectrelor lor electronice în ultraviolet.

Principiul metodei

Pentru determinarea fenolilor se utilizează benzile de absorbție a fenolilor de la $\lambda = 222$ și $\lambda = 269$ nm, măsurînd absorbanțele la aceste lungimi de undă. Determinarea cantitativă se efectuează după îndepărtarea sulfurilor și a fenolilor nevolatili și se bazează pe aflarea coeficienților de absorbție specifici fenolilor, în funcție de compoziția apei reziduale. Este evident că atunci cînd se schimbă natura apei este necesar să se verifice valoarea coeficientului de absorbție (fig. 1).

Descrierea metodei

Curba de etalonare se realizează cu cantități cunoscute de monofenoli volatili (fenoli, crezoli) extrași din apele reziduale și introduse apoi în apa reziduală lipsită de fenoli (fig. 2).

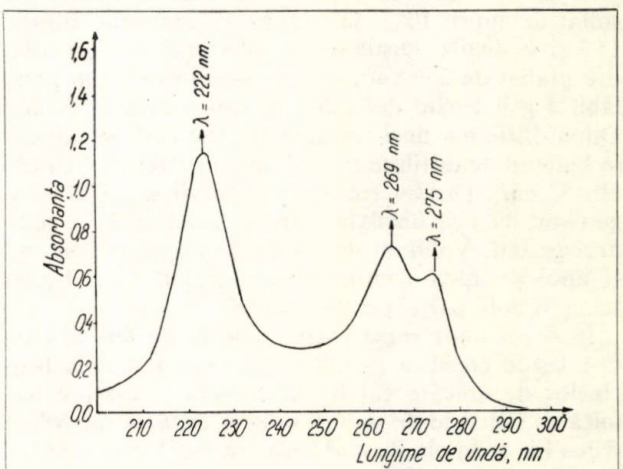


Fig. 1. Spectrul electronic al fenolului solvent — apă.

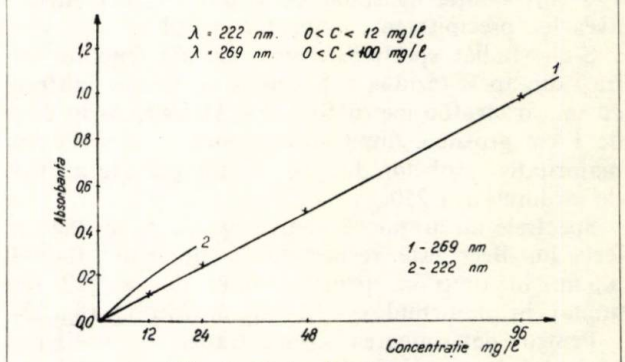


Fig. 2. Curbe de etalonare:
1 — $\lambda = 269$ nm; *2* — $\lambda = 222$ nm.

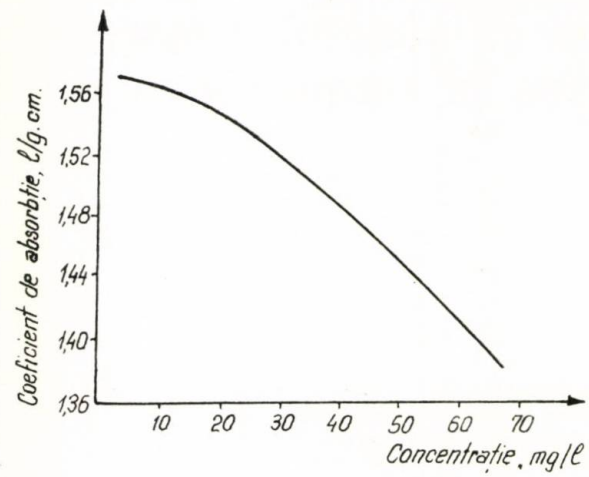


Fig. 3. Variația coeficientului de absorbție în funcție de concentrație.

Determinarea fenolilor volatili din apele reziduale trebuie să fie precedată de îndepărtarea sulfurilor, a mercaptanilor și a fenolilor nevolatili (naftolii și fenolii polihidroxilici) prin distilare [2].

Într-un balon de distilare de 500 cm³, se introduce un volum cunoscut din apa de analizat, eventual pînă la 150—200 cm³, și 50 cm³ dintr-o soluție de sulfat de cupru 10%. Se adaugă 10 cm³ acid sulfuric 1:3 și se distilă. Distilatul se colectează într-un cilindru gradat de 250 cm³, în care s-au introdus în prealabil 4 g hidroxid de sodiu, pentru fixarea fenolului. După distilarea unei cantități de 180 cm³, se adaugă în balonul de distilare 50 cm³ apă distilată și se distilă alți 55 cm³. După terminarea distilării se spală refrigerentul cu apă distilată, care se colectează în cilindrul gradat. Volumul de distilat se aduce la 250 cm³ și apoi se agită conținutul cilindrului. Din distilat se ia o cotă-parte pentru analiză.

În cazul unor surse foarte poluate cu fenoli, cum sînt leșiile crezilice (rezultate din neutralizarea benzinelor de cracare catalitică, cocsare și cracare termică cu hidroxid de sodiu), se ia la distilare un volum redus (de exemplu 20 cm³ leșie crezilică) și se mărește cantitatea de sulfat de cupru (de exemplu 100—150 cm³ soluție de sulfat de cupru 10%), pentru a avea loc precipitarea compușilor cu sulf.

S-au studiat spectrele electronice ale fenolilor extrași din apele reziduale. Spectrele au fost înregistrate cu un spectrofotometru SP—800 D Unicam în cuve de 1 cm grosime, drept solvent servind apa. Pentru majoritatea probelor diluțiile de înregistrare au fost de ordinul a 1 250.

Spectrele au arătat că pentru banda de la 269 nm legea lui Beer este respectată în domeniul 0—100 p.p.m., în timp ce pentru banda de la 222 nm numai în domeniul 0—12 p.p.m. (mg/l) (fig. 2).

Pentru determinarea concentrației se utilizează legea lui Beer, particularizată la situația existenței unei singure specii absorbante (datorită modului de pregătire a probelor, interferențele sînt excluse):

$A = KC$ pentru grosimea stratului de 1 cm.

$$C = \frac{A}{K}$$

$$C\ \text{g/l} = \frac{A_{269\,\text{nm}}}{K\ \text{l/g·cm}} \times f.$$

unde:

f este = cu 1250 (factor de diluție), valoare ce este în funcție de diluția utilizată;

A — absorbanța;
K — coeficientul de absorbție;
C — concentrația probei, g/l.

Discutarea rezultatelor

Utilizîndu-se banda de la 269 nm au fost determinate concentrațiile de fenoli dintr-o serie de ape reziduale. Valorile respective au fost comparate cu cele obținute prin metoda volumetrică a lui Koppeschar, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1,

Tabelul 1

REZULTATE ANALITICE OBȚINUTE PRIN METODA PROPUSĂ ȘI METODA CHIMICĂ

Nr. crt.	Fenoli, g/l		
	determinarea spectrală în UV	metoda volumetrică după Koppeschar	eroare relativă, %
1	23,931	23,550	1,2
2	20,220	20,000	1,1
3	15,465	16,000	3,3
4	14,860	15,150	1,2
5	23,751	24,050	1,2

de unde rezultă că datele obținute sînt în concordanță, eroarea relativă fiind cuprinsă între 1,1 și 3,3%, ceea ce corespunde pe deplin erorilor metodelor spectrale. De asemenea, valorile obținute au fost comparate cu valori determinate prin folosirea benzii de absorbție de la 222 nm. Pentru aceasta s-a trasat curba de variație a coeficienților de absorbție în funcție de concentrație (fig. 3). Cu ajutorul acesteia, utilizîndu-se metoda aproximațiilor succesive, s-au determinat concentrațiile de fenoli din apele reziduale, și s-au comparat cu cele determinate cu ajutorul benzii de la 269 nm. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2. Erorile relative între determinările făcute prin cele două metode variază între 0,1 și 0,6%, ceea ce indică faptul că ambele metode pot fi utilizate pentru determinarea fenolilor în apele reziduale.

În tabelul 3 este prezentată analiza statistică a datelor experimentale, calculîndu-se abaterea-standard, coeficientul de variație și abaterea medie. Rezultă că erorile metodei prezentate în această lucrare se încadrează destul de bine în limitele pentru metodele spectrale.

Tabelul 2

REZULTATE ANALITICE UTILIZÎND BENZILE DE LA 222 ŞI 269 nm

Nr. crt.	Fenoli, g/l		
	banda de la 222 nm, metoda aproximaţiilor succesive	banda de la 269 nm, metoda lui Beer	eroare relativă, %
1	20,820 aproximaţia a 2-a	20,685	0,6
2	19,043 aproximaţia a 3-a	19,114	0,4
3	20,180 aproximaţia a 2-a	20,085	0,5
4	23,800 aproximaţia a 2-a	23,698	0,4
5	22,415 aproximaţia a 3-a	22,500	0,4
6	17,800 aproximaţia a 2-a	17,883	0,5
7	26,550 aproximaţia a 3-a	26,595	0,2
8	15,465 aproximaţia a 2-a	15,503	0,3
9	16,000 aproximaţia a 3-a	16,021	0,1
10	22,590 aproximaţia a 3-a	22,573	0,1

Metoda a fost aplicată pentru determinarea conţinutului de fenoli din apele reziduale foarte poluate cu compuşi fenolici (leşii crezilice) şi a concentraţiilor remanente de compuşi fenolici, după aplicarea unor procese de defenolare (striparea, oxidarea cu aer).

Concluzii

Utilizîndu-se particularităţile spectrelor în UV se prezintă o metodă de determinare a fenolilor din apele reziduale. Pentru dozarea fenolilor s-a utilizat banda de absorbţie caracteristică de la 269 nm. Rezultatele au fost comparate atît cu cele obţinute cu metoda volumetrică (Koppeschar), cît şi cu cele obţinute cu altă bandă caracteristică fenolilor, şi anume cea de la 222 nm. Dozarea cu această bandă, care nu satisface legea lui Beer decît pe un domeniu-

Tabelul 3

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE ($\lambda = 269$ nm)

Nr. crt.	$\frac{Yi}{C}$ g/l	$Yi - m$	$(Yi-m)^2$	Rezultate
1	19,650	+0,061	0,003721	$m = 19{,}589$ $N = 5$
2	20,000	+0,411	0,168921	$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{5}(Yi - m)^2}$
3	19,350	−0,239	0,057121	$S = 0{,}03$ abaterea-standard
4	19,643	+0,054	0,002916	$\sigma\% = 0{,}15$ coeficientul de variaţie
5	19,300	−0,289	0,083521	$S_m = 0{,}01$ abaterea medie
			= 0,316200	$(19{,}589 \pm 0{,}42)$ intervalul de încredere

Tabelul 4

REZULTATE ANALITICE OBŢINUTE ÎN DETERMINAREA FENOLILOR

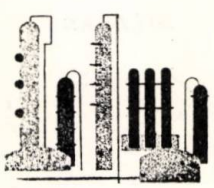
Nr. crt.	Fenoli, mg/l		
	leşii crezilice	stripare	oxidare cu aer
1	19 600	18 000	23 200
2	18 000	14 900	21 400
3	10 800	11 930	20 180
4	21 440	10 800	19 600
5	21 400	9 520	17 800
6	20 232	7 720	21 440
7	19 000	21 440	19 044
8	23 200	17 410	18 450
9	—	16 080	17 000
10	—	—	14 900

limită de concentraţii, s-a făcut cu metoda aproximaţiilor succesive.

Analiza statistică arată că metoda se încadrează în limitele metodelor spectrale. Ea a fost aplicată cu mult succes la controlul proceselor de epurare a apelor reziduale fenolice, dovedindu-se mai precisă, economică şi rapidă, în comparaţie cu metodele chimice. În plus, metoda se poate aplica şi la analiza apelor de suprafaţă, precum şi a altor tipuri de apă, cu condiţia de a se studia în prealabil interferenţa altor compuşi la cele două lungimi de undă.

Bibliografie

1. Rezanigo, F. şi Siniramed, C. Revista dei Combustibili, 15, nr. 2, 1961, p. 179—196.
2. * * * STAS 7167, 1965.



GRIGORE POPA
ELENA TUDOR
ŞERBAN MOLDOVEANU

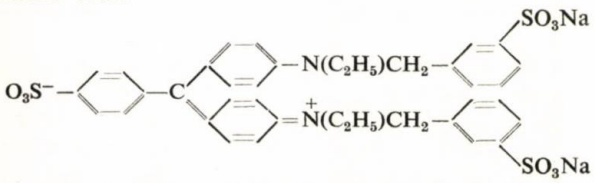
Gelb Blau (MY/68), reactiv pentru determinarea Zr(IV)

D.C. 543-42 : 546.83

Gelb Blau (MY/68) is proposed as a reagent for Zr(IV). The determination is based on the precipitation of Zr(IV) with an aqueous soln. of the reagent, followed by the filtration and a redisolution with NaF aqueous soln. of the precipitate. The extinction of the obtained soln. is measured at 630 nm, indicating the quantity of Zr. The selectivity of the method is very good.

Este cunoscut faptul că numeroase substanţe organice ce conţin în moleculă grupări sulfonice pot fi utilizate ca reactivi pentru determinarea gravimetrică a Zr(IV) [1—3]. Formarea de săruri simple între ionii $ZrOOH^+$, ZrO^{2+} sau Zr^{4+} şi molecula organică explică, probabil, această comportare [4]. Spectrele de absorbţie (sau reflexie) ale compuşilor Zr(IV) cu reactivii cu grupări sulfonice justifică, de altfel, această presupunere, constatîndu-se că nu apar modificări ale benzilor de absorbţie ale reactivului la formarea compusului cu Zr(IV).

Un argument în plus în acest sens este adus de studiul reacţiei Zr(IV) cu Gelb Blau (MY/68), a cărui formulă este:

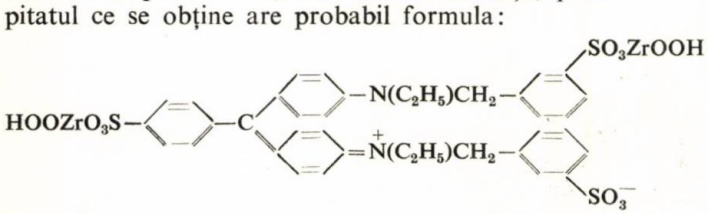


Aceasta indică posibilitatea ca reactivul să reacţioneze cu Zr(IV), ceea ce se şi constată pentru un interval de *p*H cuprins între 0,5 şi 4, cînd, la adăugare de reactiv, din soluţiile ce conţin Zr(IV) se formează un precipitat verde intens.

Studiul spectrului de absorbţie al reactivului indică un maximum de absorbţie la 630 nm, aşa cum apare în figura 1.

Utilizînd drept coloid protector gelatina, a fost efectuat spectrul de absorbţie al compusului Zr-Gelb Blau şi s-a constatat lipsa oricărei modificări a spectrului din domeniul vizibil, faţă de spectrul reactivului. Aceasta duce la concluzia că şi în acest caz apare o sare simplă.

Din studiile gravimetrice asupra compusului Gelb Blau cu Zr(IV), a reieşit faptul că pentru ca precipitarea să fie completă este necesar să se lucreze la un interval de *p*H = 1—2,5. În aceste condiţii, precipitatul ce se obţine are probabil formula:



aşa cum reiese din studiile termogravimetrice.

Precipitatul Zr cu Gelb Blau nefiind solubil în acetonă, se poate filtra pe creuzet filtrant G4, se poate spăla cu apă şi apoi cu acetonă, putînd fi apoi uscat la 70—80°C. În acest caz, factorul de transformare în Zr este 0,1860.

Este mai avantajos, însă, ţinînd cont că reactivul are o bandă de absorbţie intensă la 630 nm (fig. 1), să se dizolve precipitatul Zr(IV) cu Gelb Blau în NaF, şi soluţia obţinută să fie spectrofotometrată. În acest sens, pentru determinarea Zr(IV) cu Gelb Blau, se propune următorul mod de lucru:

Proba ce conţine între $5 \cdot 10^{-4}$ şi $5 \cdot 10^{-2}$ g zirconiu se aduce în soluţie la un *p*H $\approx$ 2. Se adaugă un exces de reactiv 0,01% în apă şi se încălzeşte pînă aproape de fierbere. Se lasă să se răcească soluţia cu precipitatul, se filtrează apoi pe un creuzet G4, se spală cu apă, apoi cu acetonă, pînă la dispariţia culorii verzi a filtratului. Precipitatul obţinut în creuzet este apoi dizolvat direct pe masa filtrantă, cu puţină soluţie NaF 5%, care se culege într-o eprubetă şi se trece într-un balon cotat, care se aduce la semn cu apă. Se citeşte extincţia. Determinarea se face prin etalonare sau, pe baza faptului că la 1 mg Zr corespunde, în cazul aducerii soluţiei la balon cotat de 250 ml, o extincţie de 0,463.

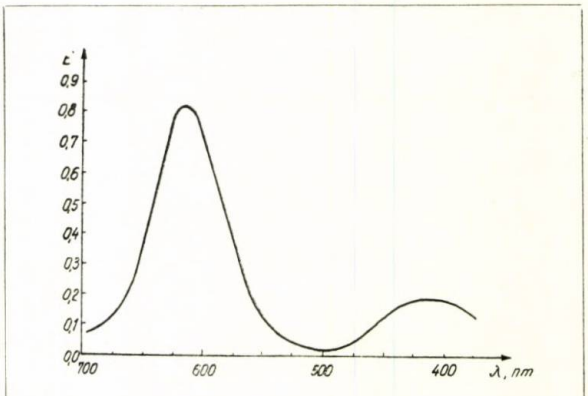


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al colorantului Gelb Blau (MY/68).

Tabelul 1

EXTINCȚIILE SOLUȚIILOR DE GELB BLAU, OBȚINUTE PRIN DIZOLVAREA (GB) $(ZrOOH)_2$ ÎN SOLUȚIE DE NaF 5% ȘI ADUSE LA 250 ml

mg Zr luat în probă	Extincția la 630 nm	mg Zr găsit în probă	Eroare	Observații
0,5	0,220	0,475	−0,025	adus la 250 ml
0,5	0,225	0,486	−0,014	adus la 250 ml
1,0	0,460	0,993	−0,007	adus la 250 ml
1,0	0,470	1,015	+0,015	adus la 250 ml
1,0	0,460	0,993	−0,007	adus la 250 ml
2,0	0,930	2,009	+0,009	adus la 250 ml
5,0	0,580	5,010	+0,010	adus la 1000 ml

Rezultate și discuții

Aplicînd procedeul indicat, s-a efectuat determinarea Zr(IV) dintr-o serie de probe, așa cum apare în tabelul 1. Reproductibilitatea procedeului este bună, sensibilitatea sa fiind, de asemenea, satisfăcătoare.

Propunerea de utilizare a Gelb Blau ca reactiv pentru Zr(IV) este justificată și de selectivitatea mare a acestuia. Astfel, nu interferă: metalele alcaline, Mg, Ca, pînă la un raport 1: 100, Sr și Ba pînă la un raport 1: 10, Ti pînă la un raport 1: 100, Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe (II) și Fe(III) pînă la un raport 1: 30, Al(III) pînă la un raport 1: 100 etc. Interferă Th(IV), SO_4^{2-}, F^-, citrat.

Bibliografie

1. Popa, Gr., Moldoveanu, S. Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. tehnică, București 1969.
2. Popa, Gr., Baiulescu, Gh., Greff, C., Moldoveanu, S. Anal. Chim. Acta, **34**, 1966, p. 78.
3. Popa, Gr., Baiulescu, Gh., Moldoveanu, S., Studii și cercetări chim., **11**, 1963, p. 415.
4. Cruceru, D. Teză de doctorat, București, 1972.

* * *

brevet

COMPOZIȚIE ANTIOXIDANTĂ PENTRU BENZINE

BREVET R. S. R. NR. 59.709

Invenția se referă la o compoziție antioxidantă pentru benzine care asigură prelungirea perioadei de inducție.

Se cunoaște utilizarea unei mari varietăți de alchilfenoli ca antioxidanți pentru benzine ca 2,6-di-terț-butil-4-metil fenol (Ionol sau Topanol 0), 2,4-di-metil 6-terț-fenol (Topanol A), 2—4 di-metil-6-izobutil fenol, 2-izopropil-6-terț-butilfenol, 2,6-di-terț-butilfenol, para-terț-butilfenol și alții precum și amestecuri de alchil-fenoli.

Acești alchil-fenoli necesită o tehnologie de fabricare complexă și dificilă, ducînd la un preț de cost ridicat.

Compoziția, conform invenției, este constituită dintr-un amestec de *sec*-butilfenoli, avînd compoziția 2—10% *orto-sec*-butilfenol, 3—15% *meta* și *para-sec*-butilfenol, 60—90% *di-sec*-butilfenoli și 2—15% *tri-sec*-butilfenoli.

Antioxidantul, conform invenției, prezintă avantajul că, adăugat benzinelor, acestea pot fi supuse stocării timp de minimum 6 luni fără să producă schimbări în sensul normelor stabilite.

Alt avantaj îl constituie prețul de cost scăzut, aceste amestecuri de *sec*-butilfenoli putînd rezulta ca deșeu la fabricarea *orto-sec*-butilfenolului.

Dosar nr.: 72.845
Data înregistrării: 18.11.1972
Data publicării: 15,12.1975
Int. cl.: C 07 C 39 06; Cl.: 12 q, 16; 23b, 4/02

Autori:
Ing. Justin Herșcovici
Ing. Eufrosina Sanda-Agripina Meroiu
Chim. Martha-Viorica Enăchescu
Dr. ing. Grigore Pop
Ing. Eugen Ene
Chim. Gheorghe Iordache
Chim. Teodora Mușat

Titular:
Combinatul petrochimic — Ploiești

DAN MUNTEANU
NEONELA SAVU

Metodă chimică pentru determinarea compoziției copolimerilor grefați ai polietilenei cu acetat de vinil

D.C. 543:678.742.2—13

A chemical method, based on saponification of acetoxy groups, able to determine with a good accuracy the vinyl acetate content (indifferently on the bounding manner in the macromolecule: homopolymerized, copolymerized, grafted) from the ethylene-vinylacetate random copolymers, polyethylene-vinylacetate graft copolymers, graft systems and polyethylene-polyvinylacetate blends, was elaborated.

Prin grefarea acetatului de vinil (AV) pe polietilena de înaltă presiune (PE), conform unui procedeu original ce constă din injecția monomerului, care conține dizolvat un inițiator peroxidic, în topitura de polimer din interiorul cilindrului unui extruder, se obțin sisteme grefate în care o parte din AV se află legat sub forma catenelor laterale grefate pe catena principală a PE, restul fiind sub forma catenelor homopolimerice de poli(acetat de vinil) (PAV) [1].

Unele dintre proprietățile și domeniile de utilizare a produselor reacției de grefare a AV pe PE sînt similare cu cele ale copolimerilor liniari ai etilenei cu acetatul de vinil (EVA). Pentru caracterizarea sistemelor grefate sintetizate este necesară, în primul rînd, determinarea compozițiilor acestora, adică a conținutului în AV grefat și în AV homopolimerizat, acesta fiind principalul scop al lucrării.

Principiul metodei

În literatură se întîlnesc date care se referă doar la determinarea conținutului în AV din copolimerii liniari EVA. În acest scop sînt utilizate diferite metode: rezonanță magnetică nucleară [2], analiză elementară [3], temperatură de tranziție sticloasă Tg [4], spectroscopie în infraroșu [5, 6], analiză termogravimetrică [7, 8] și analiză chimică [3, 5, 9—12].

Metodele de determinare prin analiză chimică se bazează pe saponificarea grupelor acetoxi din catena copolimerilor EVA [3, 5, 9—12]. Prin aceeași metodă au fost analizate și alte tipuri de copolimeri care conțin grupe funcționale saponificabile [13—15].

În acest scop, copolimerul se dizolvă la cald într-un solvent aromatic: benzen [13], toluen [5], *p*-xilen. Pentru saponificare se adaugă o soluție alcoolică: metanol, etanol [5, 13], propanol [11] de NaOH [14] sau KOH [5, 11, 13].

După desăvîrșirea saponificării (1—3 ore) excesul de hidroxid nereacționat se titrează cu HCl [11, 13—15] în prezența unui indicator, determinîndu-se astfel cantitatea de hidroxid consumată în procesul de saponificare a grupelor acetoxi, ceea ce permite calculul conținutului în AV al copolimerului.

Metodele citate anterior nu specifică, însă, o serie de detalii experimentale, astfel încît o reproducere fidelă a lor nu duce de cele mai multe ori la obținerea unor rezultate favorabile.

Deoarece metoda de determinare chimică a conținutului în AV se bazează pe saponificarea grupelor acetoxi, înseamnă că ea ar trebui să poată fi aplicată cu succes indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat sau grefat). De aceea s-a urmărit punerea la punct a unor metode universale de determinare a conținutului în AV din copolimerii liniari EVA compounduri PE-PAV, copolimerii grefați ai PE cu AV, sisteme grefate.

Partea experimentală

Pentru polimerii analizați s-a folosit ca solvent toluenul, saponificarea realizîndu-se cu o soluție etanolică de KOH, iar retitrarea excesului nereacționat s-a efectuat cu HCl.

Pe baza experiențelor efectuate în vederea stabilirii metodei finale de lucru, s-a constatat că trebuie îndeplinite următoarele condiții:

1. Cantitatea de polimer supusă saponificării trebuie să fie suficient de mare pentru a se elimina erorile cauzate de o eventuală neomogenitate a produsului, această condiție fiind îndeplinită pentru o cantitate de circa 2 g.

2. Timpul de reacție trebuie să fie suficient de mare pentru a se asigura o saponificare practic totală a grupelor acetoxi. Pentru o valoare a timpului de 3 ore saponificarea este completă, indiferent de conținutul în AV al probei (chiar și pentru PAV).

3. Randamentul de saponificare este direct proporțional cu concentrația soluției etanolice de KOH. Deoarece s-a observat că cu cît această concentrație este mai mare eroarea apărută la titrarea excesului nereacționat este mai mare, s-a adoptat o soluție de compromis, utilizîndu-se o concentrație de 1 N, cu care s-au obținut rezultate optime.

4. Volumul soluției etanolice de KOH care se adaugă pentru saponificare trebuie să asigure cantitatea suficientă de KOH necesară saponificării. Lucrîndu-se cu 20 ml soluție 1 N este posibilă determinarea oricărui conținut de AV (0—100%).

Tabelul 1

DETERMINAREA % AV COPOLIMERIZAT DIN COPOLIMERII LINIARI EVA

Nr. crt.	Tip EVA	Condiţii de reacţie				% AV determinat		
		soluţie KOH, ml	concentraţie soluţie KOH	HCl 1N, ml	timp, h	spectroscopie în IR	saponificare	abatere
1	Evaflex 550	30	1	3,6	3	14	14,5	+0,5
2	Evaflex 550	30	1	3,5	3	14	14,1	+0,1
3	Evaflex 310	75	0,2	5,55	1	25	23,1	−1,9
4	Evaflex 310	100	0,2	5,95	3	25	24,7	−0,3
5	Evaflex 220	10	2,0	7,0	1	28	29,0	+1,0
6	Evaflex 40	75	0,2	9,45	1	40	39,3	−0,7
7	Evaflex 40	75	0,2	9,8	3	40	40,8	+0,8
8	PAV	10	2,0	22,45	1	100	93,1	−6,9
9	PAV	30	1,0	25,2	3	100	101,5	+1,5

5. Pentru a se putea determina doar cantitatea de KOH care participă la reacţia de saponificare, a fost necesară luarea unei măsuri de precauţie:

— eliminarea posibilităţii de pătrundere a aerului atmosferic în sistem, CO_2 conţinut în acesta putînd carbonata KOH;

— efectuarea unei probe-martor pentru determinarea cantităţii de KOH consumate de impurităţile din solvent.

Condiţiile menţionate şi influenţa lor asupra reacţiei de saponificare pot fi urmărite în tabelul 1, care conţine rezultatele experimentale obţinute pentru o serie de copolimeri liniari EVA avînd conţinutul în AV copolimerizat între 14 şi 40%.

Aparatura şi modul de lucru

Instalaţia se compune dintr-un balon cu un gît (250 cm³) amplasat într-o baie termostatată cu ulei şi prevăzut cu un refrigerent ascendent, la capătul căruia se află un tubuşor de sticlă umplut cu NaOH; se elimină astfel posibilitatea de pătrundere în instalaţie a CO_2 din atmosferă.

În balon se introduc 75 ml toluen şi 2 g probă (cîntărită la balanţa analitică), dizolvarea probei realizîndu-se la reflux. După dizolvarea completă a probei, soluţia astfel obţinută se lasă să se răcească pînă la circa 80°C, moment în care se adaugă 20 cm³ soluţie etanolică de KOH 1 N (măsurată cu pipeta). Saponificarea are loc la reflux timp de 3 ore, după care amestecul se lasă să se răcească pînă la circa 60°C, cînd se introduc circa 50 ml apă distilată (pentru a se putea urmări virajul indicatorului de titrare). După răcire la temperatura camerei se titrează întreaga probă cu o soluţie apoasă de HCl 1 N în prezenţa fenolftaleinei, ca indicator, pînă la completa dispariţie a coloraţiei roz.

Utilizînd acelaşi mod de lucru se efectuează în paralel o probă-martor (fără polimerul de analizat) pentru determinarea cantităţii de KOH consumate de impurităţile din toluen.

Deoarece, după cum s-a demonstrat, saponificarea grupelor acetoxi (efectuată în condiţiile stabilite) este practic totală, pe baza ecuaţiei stoichiometrice de saponificare

$$-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \quad + KOH \xrightarrow[110°C,\ 3h]{C_2H_5OH} -CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \quad + CH_3COOK$$

se poate calcula conţinutul în grupe acetoxi în polimerul de analizat, exprimîndu-se în % gravimetrice de AV:

$$\%AV = \frac{(V_1 - V_2)\, f \cdot 8{,}606}{G}$$

unde:

% AV este conţinutul în AV al probei, %;

V_1 — volumul soluţiei de HCl 1 N cu care a fost titrată proba-martor, cm³;

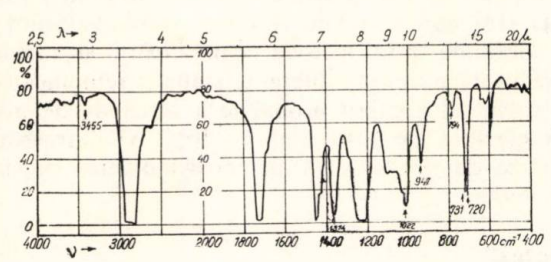


Fig. 1 a. Spectrul de absorbţie în IR al unui copolimer grefat (14% AV g) înainte de saponificare.

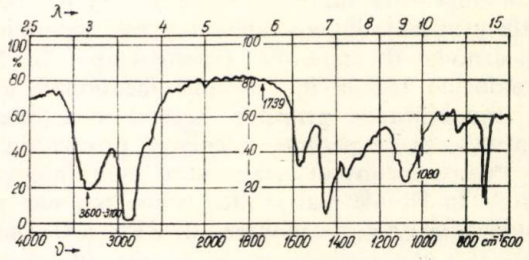


Fig. 1 b. Spectrul de absorbţie în IR al unui copolimer grefat (14% AV g) după saponificare.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN AV DIN COMPOUNDURI PE—PAV, COPOLIMERI GREFAȚI ȘI SISTEME GREFATE

Nr. crt.	Compound PE—PAV			Copolimeri grefați			Sisteme grefate		
	% AV homopolimerice determinate:			% AV gravimetric determinat:			% AV polimeri determinați:		
	gravimetric	saponificare	abatere	spectroscopie în IR	saponificare	abatere	gravimetric	saponificare	abatere
1	1,95	1,84	−0,11	3,28	3,70	+0,42	2,3	2,7	+0,4
2	3,71	3,69	−0,02	4,97	4,75	−0,22	3,5	3,3	−0,2
3	4,93	4,72	−0,21	5,13	6,80	+1,67	4,9	5,1	+0,2
4	6,93	6,15	−0,78	8,24	8,30	+0,06	6,3	5,9	−0,4
5	8,01	8,20	+0,19	10,23	10,20	−0,03	8,1	9,3	+1,2
6	10,00	10,25	+0,25	11,67	12,30	+0,63	14,4	13,9	−0,5
7	40,00	41,40	+1,40	13,00	13,02	+0,02	22,9	22,5	−0,4
8	45,00	44,30	−0,70	15,00	14,20	−0,80	30,8	30,8	0,0
9	50,00	50,40	+0,40	16,80	17,60	+0,80	31,8	31,9	+0,1

V_2 — volumul soluției de HCl 1 N cu care a fost titrată proba de analizat, cm^3;
f — factorul soluției de HCl 1 N;
G — greutatea exactă a probei luate în lucru, g.

Rezultate și discuții

Utilizînd modul de lucru stabilit și descris anterior s-a determinat conținutul în AV al unor serii de compounduri PE-PAV, copolimeri grefați și sisteme grefate. Pentru toate probele analizate condițiile de lucru au fost identice: 2 g probă, 75 ml toluen, 20 ml soluție etanolică KOH 1 N, 3 ore timp de saponificare.

În tabelul 2 sînt date rezultatele experimentale obținute pentru o serie de compounduri PE-PAV (realizate prin malaxare timp de 15 min, la 130°C, a homopolimerilor corespunzători) avînd un conținut de AV homopolimerizat de pînă la 50%. Se poate observa buna concordanță între valorile % AV determinate prin metoda saponificării și valorile de referință ale % AV determinate gravimetric prin cantitatea de PAV înglobată în compound. Din examinarea rezultatelor obținute în cazul primelor 6 probe avînd conținuturi crescînde și foarte apropiate de PAV, se poate observa buna sensibilitate a metodei. Probele au fost obținute sintetic.

În tabelul 2 sînt cuprinse și rezultatele analizelor efectuate pe o serie de copolimeri grefați (obținuți prin eliminarea PAV homopolimer din sistemele grefate) avînd un conținut în AV grefat (determinat prin metoda spectroscopiei în IR) cuprins între 2,1 și 16,8%. Și în acest caz se poate constata buna concordanță între valorile conținutului în AV determinate prin metoda saponificării și cele determinate prin metoda de referință (spectroscopie în IR).

Conducînd reacția în condițiile menționate anterior, saponificarea grupelor acetoxi este practic completă ceea ce permite calcularea procentului de AV. Pentru a dovedi acest lucru s-au înregistrat spectrele în IR ale mai multor probe obținute prin saponificarea PAV, a copolimerilor EVA, a sistemelor grefate și a copolimerilor grefați (avînd diferite conținuturi în AV). În toate cazurile se constată dispariția benzilor de absorbție caracteristice grupei acetoxi (3 455, 1 739, 1 241, 1 022, 794 cm^{-1}) și apariția benzii late, 3 200—3 600 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență OH asociat. Pentru exemplificare, în figura 1 se prezintă spectrul unui copolimer grefat (14% AV grefat) înainte și după saponificare. Acesta demonstrează faptul că, indiferent de conținut și de modul în care este legat AV în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat), saponificarea grupelor acetoxi este completă.

Deoarece, în cele două cazuri precedente, prin metoda saponificării s-a putut determina conținutul în AV aflat fie sub formă de catene homopolimerice (în compounduri), fie sub formă de catene grefate (în copolimerii grefați), ea a fost utilizată și pentru analiza sistemelor grefate (produsele reacției de grefare a AV pe PE). În aceste sisteme grefate o parte din AV este grefat pe catena PE, restul fiind sub forma catenelor homopolimerice de PAV. Prin analiză se urmărește determinarea conținutului în AV total polimerizat (grefat + homopolimerizat). A fost analizată o serie de sisteme grefate avînd pînă la 31,8% AV (determinat printr-o metodă gravimetrică, pe baza parametrilor de reacție).

Din tabelul 2 se observă că și în acest caz metoda saponificării furnizează rezultate similare celor obținute prin metoda de referință. Pentru toate tipurile de probe analizate (copolimeri liniari EVA, compounduri PE-PAV, copolimeri grefați și sisteme grefate) s-a determinat precizia metodei elaborate.

Utilizînd testul F (F i s c h e r) [16], s-a stabilit că dispersiile erorilor în ambele serii de măsurători experimentale (determinarea % AV prin saponificare și prin metoda de referință) nu diferă semnificativ, la o probabilitate de 99%.

De aceea, a fost posibilă aplicarea testului t (Student), [16], care a stabilit că între mediile valorilor % AV obținute prin metoda saponificării și metoda de referință nu există diferențe statistic semnificative. Un calcul al abaterii probabile a seriei de determinări efectuat pe domeniul 0—50% AV furnizează valoarea de ±0,44% AV demonstrînd buna precizie a metodei.

Concluzii

S-a elaborat o metodă chimică pentru determinarea conținutului în AV, bazată pe saponificarea

grupelor acetoxi. Metoda este universal aplicabilă, indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă, permiţînd determinarea cu o bună precizie, în intervalul de 0—50 % AV, a % AV copolimerizat din copolimerii liniari EVA, a % AV homopolimerizat din compoundurile PE-PAV, a % AV grefat din copolimerii grefaţi şi a % AV total polimerizat din sistemele grefate.

Bibliografie

1. Aslan, V., Munteanu, D., şi Tincul, I. Brevet R.S.R. nr. 60243, 1975
2. Chen., H. Y. şi Levis, M. G. Analyt. Chem., 36, 1964, p. 1934.
3. Davis, R.F.B. şi Reynolds, G.E.J. J. Appl. Polymer Sci., 12, 1968, p. 47.
4. Reding, P., Fancher, J. A. şi Whitman, R. D. J. Polymer Sci., 57, 1962, p. 483.
5. Duntov, F. I., şi Terterian, R. A. Plast. Massy, 1972, p. 19.
6. Noriaki, E., Hiroshi, I, şi Yujiro, K. Toyo Soda Scientific Report, 13, 1969, p. 65.
7. Jen Chiu, Appl. Polymer Symposia, 2, 1966, p. 25.
8. Kaczaj, J şi Trickey, R. Analyt. Chem., 41, 1969, p. 1511.
9. Mitsutaka, S. J. Polymer Sci., Al, 9, 1970, p. 2555.
10. Gato, M., Mayne, F., Warson, J., Paint Tech., 15, 1950, p. 9.
11. Zarembo, J. E., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, 3, New York — London — Sydney, 1966, p. 275.
12. Uspenskaya, Z. R., Rozemberg, M. E., Tyozhlo, M. I., Postnova, I. V. şi Gladkikh, A. F. Plastmassy Mashinostr. Mosk. Dom. Nauchn. Tekhn. Propagandy, 5, 1969, p. 16.
13. Brauier, G. M., şi Horowitz, E. Analytical Chemistry of Polymers Interscience Publishers, 3, New York — London, 1962, p. 76.
14. Uspenskaya, Z. R., Nikolaev, A. F., Rozemberg, M. E., şi Tyazhlo, N. I., Zhur. Priklad. Chim., 45, 1972, p. 2035.
15. Nikolaev, K. F., Belogradska. ia, K. V. şi Seliverstova N. I. Vysokomol. Soedinenyia, A15, 1973, p. 602.
16. Rumşishi, L. Z., Prelucrarea matematică a datelor experimentale, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974, p. 41.

* * *

cronică

Conferinţa republicană de chimie fizică generală şi aplicată

A V-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată (cu participare internaţională), organizată de Centrul de chimie fizică din cadrul Institutului central de cercetări chimice şi-a desfăşurat lucrările la Bucureşti, între 1 şi 4 septembrie 1976, în localul Universităţii. Organizată din doi în doi ani, conferinţa s-a bucurat de o largă participare a cadrelor din învăţămînt, cercetare, proiectare şi producţie.

Această manifestare a avut drept scop să contribuie la cunoaşterea preocupărilor şi a rezultatelor obţinute în cercetare de către colectivele din învăţămîntul superior, diferite institute sau laboratoare de cercetare şi întreprinderi sau combinate. Conferinţa a prilejuit un larg schimb de experienţă şi a adus o contribuţie preţioasă la promovarea ştiinţei româneşti.

Tematica conferinţei a cuprins un domeniu larg al chimiei fizice generale şi aplicate, aşa încît lucrările au fost comunicate în următoarele secţii de lucru:

1. Chimie cuantică; teoria legăturii chimice; structură moleculară; reactivitate.
2. Stări de agregare; coloizi; polimeri.
3. Fenomene de transport; cinetică chimică; fotochimie şi radiochimie.
4. Chemosorbţie; cataliză omogenă şi eterogenă; reacţii catalitice.
5. Termodinamică chimică; termochimie; termodinamică statistică; termodinamica proceselor metalurgice; termodinamica proceselor ireversibile.
6. Electrochimie; soluţii de electroliţi; lichide ionice (săruri topite); procese de electrod; electrometalurgie; coroziune şi protecţia contra coroziunii.
7. Inginerie chimică; transferul de masă şi căldură; efectul fenomenelor de suprafaţă; cinetica proceselor unitare; modelarea, optimizarea şi automatizarea proceselor în industria chimică.
8. Analiză fizico-chimică; automatizarea analizei şi controlului fizico-chimic.

La şedinţa de deschidere a conferinţei au luat cuvîntul acad. prof. I.G. Murgulescu, preşedintele comitetului de organizare, ing. Octavian Groza, prim-vicepreşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, dr. ing. Stelian Anastasiu, director adjunct al Institutului de cercetări chimice şi acad. prof. Coriolan Drăgulescu, din partea Academiei R.S. România. În cadrul aceleiaşi şedinţe a luat cuvîntul ing. Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, membru corespondent al Academiei R.S.R., prezentînd conferinţa plenară, « Procese catalitice în industria chimică », care a fost urmărită cu deosebit interes de către participanţi.

În cadrul secţiilor au mai fost susţinute următoarele conferinţe plenare de specialitate: « Procese de electrod în solvenţi neapoşi » de dr. Iuliana Vartires, « Unele aspecte privind stocarea şi conversia fotochimică de energie solară » de prof. dr. doc. Tatiana Oncescu, « Utilizarea microprocesoarelor în automatizarea aparaturii cromatografice şi prelucrarea automată a datelor » de lect. ing. S. Trestianu.

La lucrările conferinţei au participat 560 de cercetători, cadre didactice şi specialişti de înaltă calificare din ţară, care au susţinut 540 de comunicări, reprezentînd cele mai importante instituţii centrale. Au participat, de asemenea, 32 de invitaţi din 13 ţări, care au prezentat 30 de lucrări. Multe din lucrările prezentate constituie rezultatele colaborării fructuoase dintre unităţi ale învăţămîntului superior şi de cercetare, unităţi de cercetare sau învăţămînt şi întreprinderi, combinate sau centrale industriale, precum şi unităţi de cercetare din străinătate cu unităţi similare din ţara noastră. Un număr de lucrări efectuate sub conducerea directă a cadrelor didactice au fost prezentate de studenţii cercurilor ştiinţifice din învăţămîntul superior.

În cadrul şedinţei de închidere a lucrărilor conferinţei, acad. prof. I.G. Murgulescu a arătat că, din lucrările prezentate, precum şi din discuţiile purtate de către participanţi, a rezultat necesitatea îmbunătăţirii continue a activităţii de cercetare din domeniul chimiei fizice pentru rezolvarea unor teme majore sau prioritare, pentru dezvoltarea şi întărirea economiei naţionale, pentru modernizarea şi perfecţionarea unor procese tehnologice, pentru mărirea competitivităţii produselor economiei noastre naţionale pe pieţele externe, pentru îmbogăţirea patrimoniului ştiinţific naţional.

La închiderea lucrărilor, participanţii la conferinţă au adresat secretarului general al Partidului Comunist Român, tovarăşului Nicolae Ceauşescu, Preşedintele Republicii Socialiste România, următoarea telegramă:

« La acest început de nou cincinal, al revoluţiei tehnico-ştiinţifice, de o deosebită importanţă pentru oamenii de ştiinţă din ţara noastră, vă asigurăm mult stimate tovarăşe Nicolae Ceauşescu că participanţii la lucrările conferinţei, urmînd preţioasele Dumneavoastră indicaţii cu privire la rolul şi locul ştiinţei în societatea noastră socialistă, nu vor precupeţi nici un efort pentru afirmarea plenară tot mai puternică a potenţialului ştiinţific românesc, pentru a valorifica în economie rezultatele obţinute prin crearea de noi tehnologii pe baza celor mai înalte cuceriri ale ştiinţei, pentru îmbunătăţirea parametrilor de funcţionare a instalaţiilor şi a calităţii produselor, pentru folosirea raţională şi valorificarea superioară a materiilor noastre prime, pentru realizarea de noi produse în condiţii de economicitate, înaltă productivitate şi competitivitate.

Ţinem să vă asigurăm mult stimate tovarăşe Nicolae Ceauşescu că ne vom dărui cu întreaga noastră pasiune şi pricepere slujirii înaltelor idealuri ale socialismului şi comunismului, pentru construirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul României. »

D.I. Marchidan

▲ ▲ ▲

scurte comunicări

ADRIAN CONSTANTINESCU și CANDIN LITEANU

Separarea acidului aspartic de acidul glutamic prin cromatografie cu gradient de temperatură

Într-o lucrare anterioară [1] s-a raportat separarea și identificarea mai multor aminoacizi obținuți prin descărcări electrice de înaltă frecvență asupra unui amestec de metan, amoniac și vapori de apă. Folosind sistemul de developanți *n*-butanol + acid acetic + apă (4 : 1 : 5, *v*/*v*) și hîrtie Macherey-Nagel, analiza cromatografică izotermă a soluțiilor apoase obținute în trapa de captare, ne-a permis separarea și identificarea următorilor aminoacizi: lizina, serina, acidul aspartic, acidul glutamic, hidroxiprolina, glicocolul, alanina, prolina, valina, fenilalanina și leucina-izoleucina.

Deși s-a folosit tehnica Mathias, a cărei eficacitate în cazul separărilor de aminoacizi este bine cunoscută, spoturile corespunzătoare acidului aspartic și acidului glutamic, care de altfel au valori R_f mult apropiate, nu sînt însă bine delimitate.

În prezenta lucrare ne-am propus să verificăm obținerea prin sinteză plasmochimică a celor doi aminoacizi menționați mai sus. S-a folosit în acest scop cromatografia cu gradient de temperatură pe coloană deschisă (hîrtie), deoarece prin această metodă s-au realizat mai multe separări de aminoacizi, neobținute prin alte tehnici cromatografice pe suporți poroși [2–6].

Material și metodă

S-a analizat prin tehnica cromatografiei cu gradient de temperatură soluția obținută în trapa de captare, după descărcarea electrică. Ca suport al migrării s-au întrebuințat cromatograme Mathias din hîrtie Macherey-Nagel, avînd lungimea de 28 cm, lățimea de 4 cm și care la partea inferioară prezintă o îngustare de formă caracteristică.

Aparatul de cromatografie cu gradient de temperatură folosit a fost descris în alte lucrări [7]. S-a întrebuințat o cameră cromatografică avînd dimensiunile camerelor cromatografice întrebuințate curent în cromatografia izotermă. Temperatura mai ridicată la partea superioară a camerei cromatografice se obține cu ajutorul unui sistem termostatat electric, alcătuit din cîteva rezistențe electrice, alimentate de un autotransformator, un termometru de contact și un releu electromagnetic. Pereții laterali ai camerei sînt dubli și confecționați din plexiglas. Eluentul se află într-un recipient de sticlă în care este cufundată o serpentină prin care circulă apă de la un termostat. S-a menținut sistemul de developanți *n*-butanol + acid acetic + apă (4 : 1 : 5, *v*/*v*) care, în condiții izoterme nu a dus la o separare netă a acidului aspartic de acidul glutamic.

S-au folosit gradienți de temperatură de valori crescînde. Separarea netă s-a obținut începînd cu gradientul de 2,5°C/cm. Timpul de cromatografiere a fost de 2,5 ore. Rezultatele obținute figurează în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Separarea acidului aspartic de acidul glutamic în condițiile cromatografiei cu gradient de temperatură, aplicat la tehnica Mathias este rezultatul asocierii gradientului de temperatură cu un gradient al secțiunii fazei staționare [6, 8]. Ecuația van't Hoff $\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$, unde ΔH este entalpia de repartiție, R constanta gazelor perfecte, iar T temperatura K, arată dependența coeficientului de repartiție α, de tempratură. Pentru că $\alpha = f(T)$, coeficienții de repartiție (α) acid aspartic și (α) acid glutamic se modifică în funcție de temperatură. Aceasta determină schimbarea și a valorilor R_f respective, căci, după cum se știe:

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha k} \qquad (1)$$

Tabelul 1

SEPARAREA ACIDULUI ASPARTIC DE ACIDUL GLUTAMIC PRIN CROMATOGRAFIE MATHIAS, IZOTERMĂ ȘI CU GRADIENT DE TEMPERATURĂ

Temperatura, °C		Gradient de temperatură (°C/cm) h = 12 cm	R_f	
$t_{inf.}$	$t_{sup.}$		acid aspartic	acid glutamic
20	20	—	0,15	0,16
20	30	0,83	0,17	0,18
20	40	1,66	0,19	0,20
20	50	2,5	0,21	0,24

Obținîndu-se (R_f) acid aspartic $\neq$ (R_f) acid glutamic, are loc separarea celor doi aminoacizi. Gradientului de temperatură i se adaugă, în condițiile de lucru folosite și un gradient al secțiunii fazei staționare a cărei influență asupra valorilor R_f se ia în considerare mai ales pentru aminoacizii care, avînd valori R_f mici, se situează pe cromatogramă în zona unde secțiunea fazei staționare este variabilă. În această zonă, spoturile aminoacizilor aspartic și glutamic au apărut bine delimitate.

Eficacitatea separării acidului aspartic de acidul glutamic pe cromatogramele Mathias în condițiile tehnicii gradientului de temperatură se poate exprima, așa cum s-a arătat [9], prin „efectul de creștere a lungimii coloanei cromatografice". Acest efect se calculează cu ajutorul relației:

$$R_{f(\text{grad. t})} = Rf_{(\text{izot.})} \cdot \frac{v + \Delta v}{v} \qquad (2)$$

Înlocuind în relația (2) datele din tabelul 1, se obține: $0{,}025 = \frac{0{,}01\ (v + \Delta v)}{v}$, respectiv $0{,}025\, v = 0{,}01\ v + 0{,}01\ \Delta v$, de unde: $\Delta v = 1{,}5\ v$, adică $\Delta l = 1{,}5\ l$, și deoarece $l = 12$ cm, $\Delta l = 18$ cm.

Așadar, separarea acidului aspartic de acidul glutamic, realizată cu gradient de temperatură pe cromatograme Mathias, pentru a fi obținută prin cromatografie izotermă, necesită principial o creștere a coloanei de separare cu 18 cm.

Concluzii

În condițiile cromatografiei cu gradient de temperatură aplicată la separări de aminoacizi din soluțiile produșilor obținuți prin descărcări electrice de înaltă frecvență, asupra amestecului gazos de metan, amoniac și apă, s-a obținut pe cromatograme Mathias, o separare mai netă a aminoacizilor aspartic și glutamic, în comparație cu aceea rezultată prin cromatografie izotermă.

Se confirmă prin cromatografie Mathias cu gradient de temperatură, formarea pe cale plasmochimică și a acestor doi aminoacizi.

Bibliografie

1. Ștefănescu, D., Constantinescu, A. Studii și Cerc. Biochimice, 1974. p. 205.
2. Liteanu, C., Gocan, S. Rev. Roumaine Chim., **10**, 1965, p. 1051.
3. Hodișan, T., Liteanu, C. Stud. Univ. „Babeș-Bolyai", Chem., **17**, 2, 1972 p. 74.
4. Liteanu, C., Hodișan, T., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1985.
5. Hodișan, T., Liteanu, C., Gocan, S. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 2143.
6. Liteanu, C., Constantinescu, A. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 155.
7. Liteanu, C., Gocan, S. Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1416.
8. Constantinescu, A., Liteanu, C. Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1107.
9. Liteanu, C., Gocan, S. Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 4527.

GHEORGHE MARCU şi LETIŢIA GHIZDAVU

Utilizarea heteropolicompuşilor decawolframodiniobiosilicaţi organici ca schimbători de ioni

Heteropolicombinaţiile au proprietăţi de schimb ionic remarcabile şi anume: selectivitatea deosebit de mare pentru ionii metalelor alcaline, rezistenţă ridicată la acţiunea radiaţiilor nucleare, a temperaturilor înalte şi a acizilor. Heteropolicombinaţiile şi-au găsit aplicaţii în separarea şi concentrarea produşilor de fisiune, radioizotopilor naturali şi metalelor alcaline [1].

După S m i t [1] structura heteropolicombinaţiilor constă dintr-o reţea de $[XY_{12}O_{40}]^{-n}$ — unde X = P, As, Si; Y = Mo, W, V, — şi cationi hidrataţi situaţi în cavităţile reţelei. Cînd dimensiunile o permit, cationii sînt mobili şi pot fi înlocuiţi de alţi cationi din soluţie.

În lucrările noastre anterioare [2—4] s-a demonstrat că sărurile acidului 12-wolframosilicic şi 12-wolframofosforic se comportă ca schimbători de ioni. Continuînd studiile asupra posibilităţilor de utilizare a heteropolicompuşilor ca schimbători de ioni, în această lucrare se prezintă rezultatele obţinute în separarea produşilor de fisiune ($^{137}Cs^+$, UO_2^{2+}, $^{60}Co^{2+}$, $^{90}Sr^{2+}$ Ru^{3+} şi Zr^{+4}) folosind decawolframodiniobiosilicaţi organici ca noi schimbători de ioni.

Partea experimentală

Benzile de hîrtie Whatman nr. 5 de dimensiuni 20×1,5 cm au fost iniţial introduse într-o soluţie de acid decawolframodiniobiosilicic $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ şi uscate la temperatura camerei. Apoi benzile au fost introduse într-o soluţie clorhidrică de 10%: 2-picolină sau oxină, avînd loc precipitarea pe hîrtie a heteropoliwolframatului organic. După uscare fîşiile de hîrtie astfel tratate au fost spălate cu apă acidulată cu acid clorhidric pentru a îndepărta excesul de bază organică.

S-au folosit ionii şi eluenţii din tabelele 1 şi 2. Soluţiile sărurilor de UO_2^{2+}, Ru^{3+}, Zr^{4+} şi eluenţii s-au preparat prin cîntărire plecînd de la reactivi pentru analiză. Soluţiile marcate de $^{137}Cs^+$, $^{60}Co^{2+}$, $^{90}Sr^{2+}$ s-au preparat prin diluţie izotopică. În toate cazurile (1—2µl) au fost aplicate la start cu o micropipetă la aproximativ 2 cm de la capătul hîrtiei. A fost folosită tehnica de cromatografie ascendentă, lucrîndu-se în vase închise. Durata de developare pentru un spaţiu mediu de migrare de 18 cm a fost de 60 min.

Identificarea ionilor s-a făcut radiometric prin măsurarea activităţii de-a lungul benzilor uscate din 3 în 3 mm cu un contor Geiger-Müller în cazul: $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{2+}$ şi $^{60}Co^{2+}$ precum şi chimic prin reacţii de culoare în cazul UO_2^{2+}, Ru^{3+} şi Zr^{3+} după cum urmează: UO_2^{2+}: culoare brună cu $K_4[Fe(CN)_6]$; Ru^{3+}: culoare neagră cu Na_2S 5%; Zr^{4+}: culoare roşie cu Alizarina S.

Rezultate şi discuţii

Cu rezultat al reacţiilor acidului decawolframodiniobiosilicic cu diferite baze organice se formează săruri cu o compoziţie bine definită, stabilită prin analiza chimică elementară: Si, W, Nb, C, N şi anume, tetrasubstituite în cazul *o*-fenantrolinei şi hexasubstituite în cazul piridinei, 2-picolinei, oxinei, *o*-fenantrolinei şi chininei. Sărurile sintetizate se prezintă ca precipitate de culoare galben pal, insolubile în apă şi parţial solubile în soluţii de acizi. Un studiu de absorbţie în IR al compuşilor separaţi în comparaţie cu sărurile cationilor organici studiaţi cu alţi anioni [6] arată că benzile de absorbţie intense caracteristice anionului (patru maxime distincte în domeniul 790—1 020 cm^{-1}) şi părţii organice (în jur de 1 520 cm^{-1}) se menţin la aproximativ aceleaşi valori ale numerelor de undă, fapt care demonstrează absenţa unei interacţiuni simţitoare între partea anorganică şi organică a moleculei şi natura ionică a heteropolisărurilor.

Schimbul ionic a fost studiat pentru heteropolisărurile de 2-picolină şi oxină, la care stabilitatea chimică este mare şi solubilitatea este redusă. Rezultatele obţinute la developarea cromatogramelor se prezintă în tabelele 1 şi 2. În toate cazurile se observă o creştere a R_F -ului cationilor studiaţi o dată cu mărirea concentraţiei eluentului. Ionul de $^{133}Cs^+$ rămîne în apropiere de start el ne putînd fi eluat cu HNO_3 sau NH_4NO_3. Ionii de Ru^{3+} şi Zr^{4+} sînt de asemenea identificaţi în apropiere de start în sistemele

Tabelul 1

VALORILE R_f ÎN FUNCŢIE DE NATURA ŞI CONCENTRAŢIA ELUENTULUI LA CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE IMPREGNATĂ CU DECAWOLFRAMODINIOBIOSILICAT DE 2-PICOLINĂ

Eluent	R_F					
	$^{137}Cs^+$	$^{90}Sr^{2+}$	$^{60}Co^{2+}$	UO_2^{2+}	Ru^{3+}	Zr^{4+}
NH_4NO_3 0,1 M	0,03	0,31	0,57	0,65	0,08	0,05
NH_4NO_3 1 M	0,06	0,34	0,82	0,73	0,23	0,07
HNO_3 0,1 M	0,05	0,56	0,65	0,70	0,17	0,24
HNO_3 1 M	0,08	0,57	0,73	0,82	0,21	0,58
NNH_4NO_3 1 M + HNO_3 0,1 M	0,12	0,58	0,87	0,73	0,45	0,28

Tabelul 2

VALORILE R_f ÎN FUNCŢIE DE NATURA ŞI CONCENTRAŢIA ELUENTULUI LA CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE IMPREGNATĂ CU DECAWOLFRAMODINIOBIOSILICAT DE OXINĂ.

Eluent	R_F					
	$^{137}Cs^+$	$^{90}Sr^{2+}$	$^{60}Co^{2+}$	UO_2^{2+}	Ru^{3+}	Zr^{4+}
NH_4NO_3 0,1 M	0,08	0,35	0,62	0,71	0,02	0,06
NH_4NO_3 1 M	0,10	0,38	0,94	0,74	0,16	0,08
HNO_3 0,1 M	0,12	0,57	0,80	0,72	0,38	0,18
HNO_3 1 M	0,12	0,55	0,84	0,80	0,41	0,35
NH_4NO_3 1 M + HNO_3 0,1 M	0,10	0,58	0,97	0,74	0,40	0,22

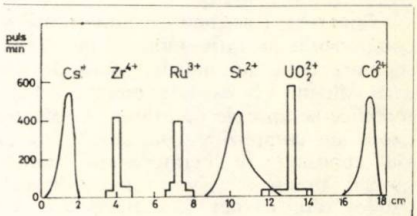


Fig. 1. — Separarea $^{137}Cs+$, de $^{60}Co^{2+}$, UO_2^{2+}, Ru^{3+} şi Zr^{4+} pe hîrtie Whatman nr. 5 impregnată cu decawolframodiniobiosilicat de oxină şi eluţie cu NH_4NO_3 1M + HNO_3 0,1 M

de eluţie cu NH_4NO_3, ceea ce arată ca şi în cazul Cs^+ un schimb ionic puternic. Utilizarea HNO_3 ca eluent determină creşterea valorilor R_F pentru aceşti cationi, ceea ce face probabilă formarea complecşilor de tip anionic. Ionii $^{90}Sr^{2+}$, $^{60}Co^{2+}$ şi UO_2^{2+} prezintă R_F-uri de valoare medie sau mare. Astfel la eluare cu NH_4NO_3 sau HNO_3 de concentraţii 0,1M sau 1M se poate obţine separarea pe sisteme de 3,4 componente iar prin eluare cu amestecul NH_4NO_3 1M + HNO_3 0,1M este realizată pentru ambele săruri o eşalonare optimă a valorilor R_F între 0 şi 1 făcînd posibilă separarea completă a Cs^+ — UO_2^{2+} — CO^{2+} — Sr^{2+} — Ru^{3+} — Zr^{4+} (Fig. 1).

Rezultatele obţinute atestă că aceşti heteropolicompuşi se pot aplica la analiza şi separarea produşilor de fisiune şi în special la controlul purităţii $^{137}Cs^+$.

(urmare în pag. 917)

* * *

sinteze de inginerie chimică

Refluxul minim în fracționarea amestecurilor multicomponente. II

Ca și numărul minim de talere, rația minimă de reflux R_{min} reprezintă de asemenea un parametru limitativ deosebit de important în calculul coloanelor de fracționare atît prin metodele rapide, cît și prin cele riguroase. Ea poate fi definită ca valoarea cea mai mică a rației externe de reflux care poate fi folosită la realizarea unui anumit grad de separare a componenților cheie dintr-o alimentare dată, cu ajutorul unei coloane echipate cu un număr infinit de talere [18].

Cunoașterea rației minime de reflux este importantă în mod deosebit în cazul cînd se cere numărul de talere teoretice necesar obținerii unui anumit grad de separare a componenților cheie din amestec (cazul proiectării coloanelor). În acest caz se calculează rația minimă și prin multiplicarea ei cu un factor numit coeficient de reflux, aproximativ egal cu 1,2—1,5 (valori ce deseori corespund domeniului economic de separare a hidrocarburilor), rezultă rația reală de reflux cu care va opera coloana la un număr finit de talere. Acest calcul ne asigură că separarea specificată va fi realizată dar nu ne furnizează soluția optimă a acestei separări.

În alte cazuri însă, cînd în locul specificării separării celor doi componenți cheie, se specifică numărul total de talere teoretice din coloană și gradul de separare a unui singur component cheie sau numărul total de talere teoretice și poziția talerului de alimentare (cazul calculului fracționării în coloanele existente) conceptul de rație minimă de reflux nu mai are sens deoarece orice rație de reflux va furniza o separare corespunzătoare numărului finit de talere teoretice din coloană.

Deoarece fracționarea amestecurilor binare sau multicomponente la rație minimă de reflux necesită, pentru o separare dată, un număr infinit de talere, înseamnă că în acea coloană vor exista anumite zone unde numărul de talere teoretice se apropie de infinit. Aceste zone care se vor numi „zone de compoziție constantă" sau „zone de invarianță" sînt cunoscute în literatură sub numele de „pinch zones", „pinch points", „pinch compozitions" (în engleză) sau „zones d'invariance" (în fracenză). Astfel, la fracționarea unui sistem binar cînd refluxul se apropie de refluxul minim și intersecția dreptelor de operare superioară și inferioară se apropie de curba de echilibru (fig. 1) în jurul acestui punct de intersecție M există un număr mare de talere care realizează însă o variație neînsemnată a concentrației (deci compoziția rămîne practic constantă). Ansamblul acestor talere formează zona de invarianță sau de compoziție constantă. Același fenomen se observă și în cazul binarului constituit din componenții-cheie ai unui amestec multicomponent. Aceste zone au mare importanță în proiectarea coloanelor de fracționare multicomponent deoarece în funcție de poziția lor în coloană se alege o metodă sau alta de calcul a refluxului minim.

Numărul și poziția zonelor de compoziție constantă depind de numărul de componenți ai amestecului și de modul lor de distribuție între baza și vîrful coloanei. Se disting astfel mai multe cazuri [22]:

1. Sistem binar: zona de compoziție constantă apare în jurul talerului de alimentare (fig. 1).
2. Sistem multicomponent.

2.a. Trei componenți fără component mai ușor decît cheie ușor: zona de compoziție constantă apare în secția de stripare și este adiacentă talerului de alimentare.

2.b. Trei componenți fără component mai greu decît cheie greu: zona de compoziție constantă apare în secția de rectificare și este adiacentă talerului de alimentare.

2.c. Patru sau mai mulți componenți, toți distribuiți între vîrful și baza coloanei: zona de compoziție constantă apare în jurul talerului de alimentare și deci relația de calcul a refluxului minim pentru binar poate fi aplicată componenților cheie ai amestecului multicomponent. Se mai poate aplica de asemenea, pentru calculul refluxului minim, relația lui Shiras și colaboratorii [23] și metoda lui Underwood cu rezolvare specifică pentru acest caz [25].

2.d. Patru sau mai mulți componenți dintre care numai cei doi componenți-cheie sînt distribuiți între vîrful și baza coloanei: există două zone diferite de compoziție constantă, una în rectificare, iar cealaltă în epuizare. În acest caz, pentru calculul refluxului minim, se folosesc alte metode: Gilliland [10, 19] Colburn [6], Underwood [25], Lessi [12], Scheibel și Montross [20] etc.

2.e. Patru sau mai mulți componenți, produsul de vîrf neconținînd componenți mai grei decît cheie greu: există

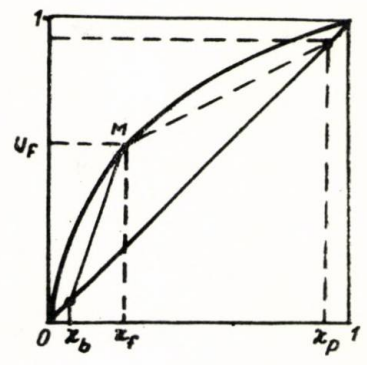


Fig. 1. Poziția zonei de compoziție constantă la un amestec binar ideal.

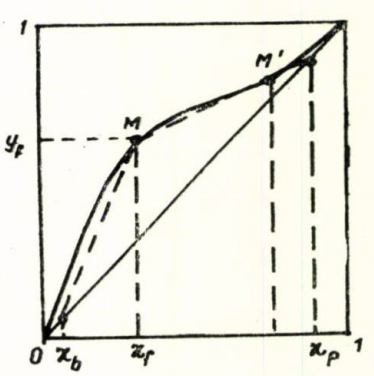


Fig. 2. Poziția zonei de compoziție constantă la un amestec binar neideal cu curbă de echilibru neregulată.

Nota I a apărut în Rev. Chim. 27, nr. 9, 1976.

o singură zonă de compoziție constantă plasată în secția de rectificare a coloanei.

2.f. Patru sau mai mulți componenți, produsul de bază neconținînd componenți mai ușori decît cheie ușor: există o singură zonă de compoziție constantă plasată în secția de epuizare a coloanei*.

Toate aceste considerații sînt valabile numai în cazul fracționării sistemelor ideale sau neideale dar cu comportare regulată din punct de vedere al echilibrului lichid-vapori (de exemplu sistemele formate din hidrocarburi din aceeași serie omoloagă, sau din hidrocarburi saturate și nesaturate etc.) Dacă amestecul este neideal, cu comportare neregulată, considerațiile de mai sus nu mai corespund realității nici măcar în cazul sistemului binar. De exemplu, la separarea unui amestec binar cu curbă de echilibru neregulată (fig. 2), zona de compoziție constantă nu mai apare în jurul talerului de alimentare ci în secția de rectificare, în punctul de intersecție al dreptei de operare superioară cu curba de echilibru; panta dreptei de operare corespunzătoare acestui punct este mai mare decît cea corespunzătoare punctului de intersecție a liniei q cu curba de echilibru [18].

În ceea ce privește calculul compozițiilor zonelor de invarianță pentru amestecul multicomponent, în special a celui cu componenți externi nedistribuiți — caz des întîlnit în practica fracționării (cazul 2.d) — acesta se face fie riguros printr-un calcul progresiv din taler în taler, la rație minimă de reflux, pornind de la bază în sus și de la vîrf în jos pînă la atingerea zonelor respective, fie aproximativ cu ajutorul relațiilor (1) și (2) ale lui Colburn [6], rezultate din combinarea ecuațiilor de echilibru cu ecuațiile de bilanț material în ipoteza constanței volatilității relative și a fluxurilor molare. Astfel, pentru componenții ușori din secția de rectificare (inclusiv cheie-ușor), concentrația oricărui component din zona de invarianță se calculează cu relația (1), iar pentru componenții grei din secția de stripare (inclusiv cheie-greu) cu relația (2):

$$x_{zi} = \frac{x_{pi}}{(\alpha_{i/g} - 1)(R_{\min}) + \alpha_{i/g} x_{pg}/x_{zg}}, \qquad (1)$$

respectiv,

$$x_{z'i} = \frac{\alpha_{u/g}\, x_{bi}}{(\alpha_{u/g} - \alpha_{i/g})\,[(R_{\min} P + qF)/B] + \alpha_{i/g} x_{bu}/x_{z'u}}, \qquad (2)$$

unde x_{zg} și $x_{z'u}$ reprezintă concentrațiile componentului-cheie greu respectiv ușor în zona de compoziție constantă a secției de rectificare respectiv stripare.

Deoarece ecuația (1) presupune că toți componenții mai grei decît cheie greu sînt absenți în zona de invarianță, înseamnă că x_{zg} poate fi obținut prin diferența $(1 - \Sigma x_{zi})$, x_{zi} reprezentînd fracțiile molare ale componenților-cheie ușor și a tuturor celor mai ușori decît cheie ușor, obținute din ecuația (1) pe baza unei presupuneri inițiale pentru x_{zg}. Calculul se repetă pînă cînd valoarea x_{zg} presupusă inițial este egală cu cea rezultată din diferența $(1 - \Sigma x_{zi})$. În mod similar se calculează și $x_{z'u}$ din ecuația (2).

Compoziția zonei din secția de stripare va include numai acei componenți prezenți în produsul de bază în timp ce compoziția zonei din secția de rectificare va include numai acei componenți prezenți în produsul de vîrf. Prin urmare, în cazul separării sistemelor multicomponente cu componenți externi nedistribuiți, compozițiile calculate pentru cele două zone nu vor fi identice și ca atare nu pot fi în jurul talerului de alimentare. Între talerul de alimentare și zona de compoziție constantă din secția de rectificare trebuie să existe un număr suficient de talere pentru a reduce componenții mai grei nedistribuiți la o concentrație neglijabilă înainte de a intra în zona respectivă. De asemenea, între talerul de alimentare și zona de compoziție constantă din secția de epuizare trebuie să existe un număr suficient de talere pentru a reduce componenții mai ușori nedistribuiți la o concentrație neglijabilă înainte de a intra în zona respectivă.

O ilustrare grafică deosebit de clară a poziției celor două zone de compoziție constantă în coloană a fost prezentată de P a r i s [16] pentru un amestec cuaternar în care numai componenții-cheie ușor și greu (C_2 respectiv C_3) sînt distribuiți (fig. 3). În această figură, lățimea fluxului este proporțională cu debitul pe care-l reprezintă. Tronsonul central M_A din figură are rolul de a aduce conținutul componentului C_4 la o valoare neglijabilă după cîteva talere situate deasupra alimentării respectiv a componentului C_1 după cîteva talere situate sub alimentare. Zonele M_b și M'_b, sînt zonele de compoziție constantă ale ternarului C_1, C_2, C_3 respectiv C_2, C_3, C_4 situate deasupra tronsonului M_A (deci în secția de rectificare) respectiv dedesubtul lui (deci în zona de epuizare) și care apar în cazul cînd rația de reflux se apropie de rația minimă. Deasupra zonei M_b se găsește tronsonul de îmbogățire în C_2 a binarului cheie iar sub zona M_b, tronsonul de îmbogățire în C_3 a aceluiași binar.

Exemplul 1. Să se calculeze compozițiile zonelor de invarianță ale unei coloane de fracționare care separă un produs de bază și unul de vîrf a căror compoziții sînt date în tabelul 1. Calculul se va face cu relația lui Colburn în ipoteza că refluxul minim este de 51,3 kmoli/h ($R_{\min}$ = = 1,025) iar alimentarea este la punctul de fierbere ($q = 1$).

Tabelul 1

Comp.	$\alpha_{i/g}$	Produs de vîrf		Produs de bază		x_{fi}
		kmoli/h	x_{pi}	kmoli/h	x_{bi}	
1	4,0	30,0	0,600	0	0	0,30
2(u)	1,8	19,6	0,392	0,4	0,008	0,20
3(g)	1,0	0,4	0,008	14,6	0,292	0,15
4	0,6	0	0	35,0	0,700	0,35
		50,0	1,000	50,0	1,000	1,00

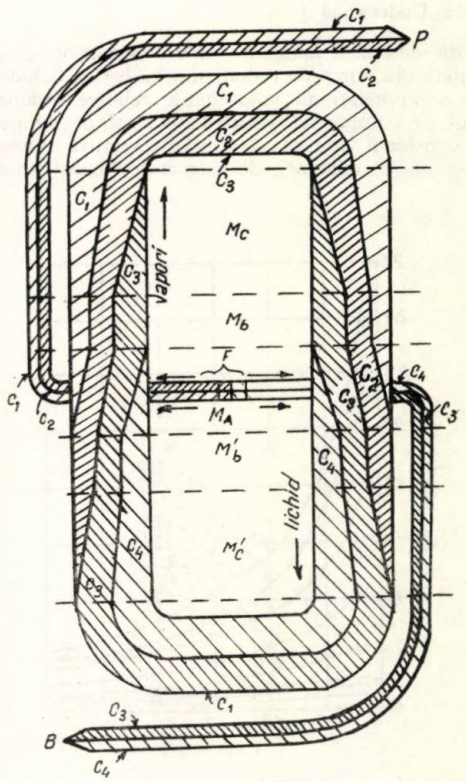


Fig. 3. Poziția zonelor de compoziție constantă la un amestec multicomponent ideal sau neideal, dar cu comportare regulată.

* Dacă zona de compoziție constantă apare numai într-o secție a coloanei (rectificare sau epuizare), prin schimbarea locului talerului de alimentare fără schimbarea alimentării este posibil ca zona de compoziție constantă să apară în ambele secții.

Pentru zona de invarianță superioară se folosește relația (1) presupunînd pentru x_{zg} valoarea 0,355:

$$x_{z1} = \frac{0{,}600}{(4{,}0-1)(51{,}3/50)+(4{,}0\cdot 0{,}008)/0{,}355} = 0{,}190;$$

$$x_{z2} = \frac{0{,}392}{(1{,}8-1)(51{,}3/50)+(1{,}8\cdot 0{,}008)/0{,}355} = 0{,}455;$$

$$x_{z3} = x_{zg} = 0{,}355.$$

Deoarece suma $x_{z1} + x_{z2} + x_{z3} = 1{,}0$, calculul se consideră terminat.

Pentru zona de invarianță inferioară se folosește relația (2) presupunînd pentru x'_{zu} valoarea 0,441:

$$L' = L + qF = 51{,}3 + 100 = 151{,}3 \text{ kmoli/h};$$

$$x'_{z2} = x'_{zu} = 0{,}441;$$

$$x'_{z3} = \frac{1{,}8\cdot 0{,}292}{(1{,}8-1{,}0)(151{,}3/50)+1{,}0\cdot 0{,}008)/0{,}441} = 0{,}215;$$

$$x'_{z4} = \frac{1{,}8\cdot 0{,}700}{(1{,}8-0{,}6)(151{,}3/50)+(0{,}6\cdot 0{,}008)/0{,}441} = 0{,}344.$$

Deoarece suma $x'_{z2} + x'_{z3} + x'_{z4} = 1{,}0$ calculul se consideră terminat.

Pentru calculul refluxului minim, în literatură sînt prezentate mai multe metode și relații și anume: metoda Gilliland [10, 19], Colburn [6], Underwood [25], Scheibel și Montross [22], Chibaeff [5], Lessi [12], Lvov [13], Popov [18], Serafimov și colaboratorii [21], Bachelor [1], Bailey și Coates [3], Mayfield și May [15], Sugie și Benjamin [24], Hanson și colaboratorii [11], Shiras și colaboratorii [23] etc. dar cea mai largă răspîndire o are metoda Underwood. De aceea, în cele ce urmează, se va prezenta mai detaliat această metodă.

1. Metoda Underwood [25]

Această metodă se aplică numai amestecurilor cu comportare regulată din punct de vedere al echilibrului lichid-vapori, ai căror componenți au volatilitățile relative independente nu numai de compoziția amestecului ci și de temperatură. Metoda consideră deci că volatilitățile relative rămîn constante de-a lungul coloanei, de asemenea fluxurile molare. În aceste condiții metoda dă o soluție riguroasă pentru refluxul minim necesar separării celor doi componenți cheie adiacenți, singurii distribuiți din sistem și rezultate acceptabile pentru cele mai multe cazuri care deviază de la aceste limitări (amestecuri cu componenți intermediari cu componenți externi distribuiți, cu volatilități relative variabile de-a lungul coloanei etc.).

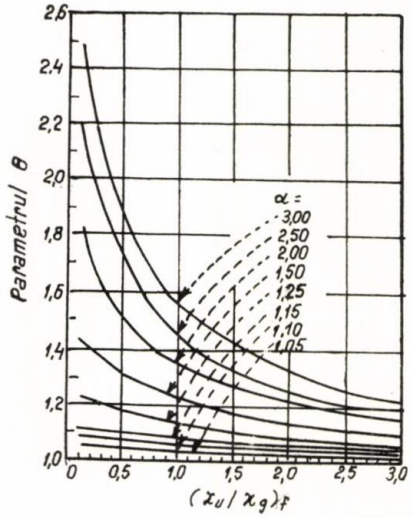


Fig. 4. Graficul van-Winkle pentru estimarea parametrului θ din relațiile Underwood în funcție de volatilitatea relativă α și de raportul concentrațiilor componenților-cheie ușor și greu din alimentare.

Combinînd relațiile de echilibru cu ecuațiile de bilanț material total și pe componenți, Underwood a găsit, următoarele două relații:

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i (x_{pi})_{\min}}{\alpha_i - \theta} = R_{\min} + 1; \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i (x_{bi})_{\min}}{\alpha_i - \theta} = -R'_{\min} = -\frac{V'_{\min}}{B}, \tag{4}$$

unde:

$(x_{pi})_{\min}$ și $(x_{bi})_{\min}$ — reprezintă fracțiile molare ale componentului i în produsul de vîrf, respectiv de bază în condițiile refluxului minim;
α_i — volatilitatea relativă a componentului i față de componentul cheie greu;
$R_{\min}$ — rația minimă de reflux;
B — debitul molar al produsului de bază;
$V'_{\min}$ — debitul molar de vapori în secția de stripare în condițiile refluxului minim;
θ — rădăcinile comune ale ecuațiilor; pentru un amestec cu g componenți distribuiți între vîrful și baza coloanei, există $(g-1)$ rădăcini comune.

Înmulțind aceste două ecuații cu P (debitul molar al produsului de vîrf) respectiv B (debitul produsului de bază) și însumînd, rezultă o nouă ecuație a lui Underwood care exprimă dependența lui θ de compoziția alimentării și condiția termică a acesteia (parametrul q).

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i x_{fi}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q. \tag{5}$$

La aplicarea acestor relații de calcul al rației minime externe de reflux se disting patru cazuri:

1. Amestecul nu conține componenți intermediari, iar componenții externi nu sînt distribuiți, singurii componenți distribuiți fiind componenții-cheie.
2. Amestecul nu conține componenți intermediari, iar componenții externi sînt distribuiți împreună cu componenții-cheie.
3. Amestecul conține componenți intermediari care se distribuie împreună cu componenții-cheie, componenții externi fiind nedistribuiți.
4. Amestecul conține componenți intermediari care se distribuie împreună cu componenții-cheie și cu cei externi.

În cazul 1, unde numai perechea de componenți-cheie se distribuie, există numai o singură rădăcină comună θ cuprinsă între volatilitățile relative ale celor doi componenți-cheie ($\alpha_u > \theta > \alpha_g$). Valoarea ei se obține din ecuația (5) fie prin metoda încercărilor (presupuneri și verificări) succesive, fie prin metoda Newton — Raphson care pornește de la o presupune inițială θ care se corectează succesiv cu relația

$$\theta_{\text{corectat}} = \theta_{\text{presupus}} - \frac{\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i x_{fi}}{\alpha_i - \theta}}{\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i x_{fi}}{(\alpha_i - \theta)^2}}, \tag{6}$$

pînă cînd θ_{corectat} verifică ecuația (5). În acest calcul iterativ θ_{presupus} din ecuația (6) reprezintă tocmai θ_{corectat} rezultat din calculul anterior.

În scopul micșorării numărului de iterații este bine ca pentru prima valoare presupusă a lui θ să se folosească graficul lui van Winkle [27] care corelează pe θ cu volatilitatea relativă $\alpha_{u/g}$ și cu raportul (x_u/x_g) din alimentare (fig. 4); pentru calcule mai puțin exacte se poate folosi valoarea lui θ direct din grafic. În continuare se introduce valoarea lui θ în ecuația (3) din care rezultă rația minimă de reflux.

Volatilitatea relativă α_i din ecuațiile lui Underwood reprezintă volatilitatea relativă a componentului i față de un component de referință care poate fi orice component al amestecului, dar de regulă componentul-cheie greu.

Deoarece α_i variază cu temperatura, înseamnă că variază și de-a lungul coloanei de fracționare. De aceea, în calculul refluxului minim, se recomandă o valoare medie geometrică a valorilor obținute la temperaturile de vîrf, bază și alimentare sau mai exact la temperaturile zonelor de compoziție constantă din rectificare și epuizare, calculate prin metoda Colburn [6] sau aproximate cu relațiile de mai jos în funcție de temperaturile de bază (t_b) și vîrf (t_v):

$$t_z = t_b - \frac{2}{3}(t_b - t_v) \tag{7}$$

respectiv

$$t'_z = t_b - \frac{1}{3}(t_b - t_v). \tag{8}$$

Rezultate bune se obțin și cu metoda indicată de Shiras [23] care recomandă drept valoare α_i, valoarea corespunzătoare temperaturii medii t_m calculată cu ecuația

$$t_m = \frac{(Pt_v + Bt_b)}{F} \tag{9}$$

În ceea ce privește compoziția produsului de vîrf în condițiile refluxului minim $\Sigma(x_{pi})_{min}$, aceasta niciodată nu poate fi cunoscută exact. Totuși, uneori, ea poate fi estimată cu ajutorul relației lui Shiras [23]. Mult mai normal ar fi fost folosirea concentrațiilor x_{pi} corespunzătoare rației infinite de reflux care pot fi ușor de obținut cu relația lui Fenske [9] sau a lui Winn [28]. De aceea, de multe ori, în calculele practice, concentrațiile $(x_{pi})_{min}$ se stabilesc cu aceste relații.

În cazul 2 cînd și componenții externi se distribuie între vîrful și baza coloanei, vor exista mai multe rădăcini comune (pentru g componenți distribuiți, $(g-1)$ rădăcini comune) și ca urmare a acestui lucru vom avea mai multe ecuații de tipul ecuației (3). De exemplu, pentru un amestec cuaternar în care toți componenții sînt distribuiți vom avea trei valori cuprinse între volatilitățile relative ale componenților distribuiți și trei ecuații de tipul (3) care diferă între ele numai prin valoarea lui θ. Concentrațiile x_{p2} și x_{p3} din aceste ecuații sînt cunoscute întrucît ele reprezintă tocmai concentrațiile componenților-cheie a căror distribuție s-a impus inițial. Rămîn ca necunoscute numai concentrațiile x_{p1} și x_{p4} și rația R_{min}. Este vorba deci de rezolvarea unui sistem de trei ecuații cu trei necunoscute. Deoarece orice component suplimentar introduce o necunoscută în plus dar și o ecuație, considerațiile de mai sus sînt valabile pentru orice număr de componenți repartizați. În mod similar se rezolvă și cazurile 3 și 4 cu componenți intermediari.

Exemplul 2. Să se calculeze rația minimă de reflux prin metoda Underwood în cazul separării amestecului din tabelul 1 unde numai componenții-cheie sînt distribuiți iar alimentarea este la punctul de fierbere ($q = 1$).

Deoarece numai componenții-cheie sînt distribuiți între vîrful și baza coloanei, înseamnă că există numai o singură rădăcină comună θ cuprinsă între $\alpha_{u/g}$ și $\alpha_{g/g}$; valoarea ei se obține din ecuația (5) prin încercări succesive. În acest scop se presupune $\theta = 1{,}215$ care verifică perfect ecuația (5).

$$\frac{4\cdot 0{,}30}{4-1{,}215} + \frac{1{,}8\cdot 0{,}20}{2{,}5-1{,}215} + \frac{1{,}0\cdot 0{,}15}{1{,}0-1{,}215} + \frac{0{,}6\cdot 0{,}35}{0{,}6-1{,}215} = 1-1 = 0.$$

Această valoare a lui θ se introduce în ecuația (3) de unde rezultă rația minimă de reflux

$$R_{min} = \frac{4\cdot 0{,}6}{4-1{,}215} + \frac{1{,}8\cdot 0{,}392}{2{,}5-1{,}215} + \frac{1{,}0\cdot 0{,}008}{1{,}0-1{,}215} - 1 = 1{,}034.$$

Exemplul 3. Să se calculeze rația minimă de reflux prin metoda Underwood în cazul separării amestecului din tabelul 2 unde toți componenții amestecului sînt distribuiți, alimentarea fiind la punctul de fierbere ($q = 1$). Pentru componenții-cheie s-a fixat o recuperare de 70%.

Tabelul 2

Componenți	$\alpha_{i/g}$	fi, kmoli/h	di, kmoli/h
1	1,3	25	?
2(u)	1,2	25	17,5
3(g)	1,0	25	7,5
4	0,9	25	?

Deoarece toți componenții sînt distribuiți, vom avea mai multe rădăcini comune θ. De exemplu, în cazul de față, cînd toți cei patru componenți ai alimentării sînt distribuiți, vom avea trei rădăcini comune θ cuprinse între 1,3—1,2; 1,2—1,0; 1,0—0,9. Valorile lor se stabilesc din ecuația (5) prin încercări succesive ca în exemplul 2. Din calcul au rezultat următoarele valori:

$$\theta_1 = 1{,}2544;\ \theta_2 = 1{,}0855;\ \theta_3 = 0{,}9373.$$

Prin introducerea acestor valori θ în ecuația (3) în care fracțiile molare x_{pi} se înlocuiesc cu d_i (kmoli/h din componentul i în produsul de vîrf)

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i d_i}{\alpha_i - \theta} = (R_{min} + 1)P = V_{min}$$

rezultă un sistem de trei ecuații:

$$\frac{1{,}3\,d_1}{1{,}3-1{,}2544} + \frac{1{,}2\cdot 17{,}5}{1{,}2-1{,}2544} + \frac{1{,}0\cdot 7{,}5}{1{,}0-1{,}2544} + \frac{0{,}9\cdot d_4}{0{,}9-1{,}2544} = V_{min}$$

$$\frac{1{,}3\,d_1}{1{,}3-1{,}0855} + \frac{1{,}2\cdot 17{,}5}{1{,}2-1{,}0855} + \frac{1{,}0\cdot 7{,}5}{1{,}0-1{,}0855} + \frac{0{,}9\cdot d_4}{0{,}9-1{,}0855} = V_{min}$$

$$\frac{1{,}3\,d_1}{1{,}3-0{,}9373} + \frac{1{,}2\cdot 17{,}5}{1{,}2-0{,}9373} + \frac{1{,}0\cdot 7{,}5}{1{,}0-0{,}9373} + \frac{0{,}9\,d_4}{0{,}9-0{,}9373} = V_{min}$$

Necunoscutele din aceste ecuații sînt: V_{min}, d_1 și d_4. Prin rezolvarea acestui sistem de ecuații rezultă: $d_1 = 22{,}5$; $d_4 = 2{,}5$; $V_{min} = 220$ kmoli/h, respectiv $R_{min} = 3{,}4$.

2. Metoda Colburn (6)

Ca și metoda Underwood, metoda empirică a lui Colburn presupune constanța volatilității relative și a fluxurilor molare. Calculul cu această metodă decurge în felul următor:

1. Se presupune o valoare pentru rația minimă de reflux.

2. Se calculează compozițiile zonelor de invarianță din rectificare respectiv epuizare cu relațiile (1) respectiv (2) și apoi raportul concentrațiilor componentului-cheie ușor față de cheie greu în zona de invariație din rectificare ($r_z = x_{zu}/x_{zg}$) respectiv din epuizare ($r_{z'} = x_{z'u}/x_{z'g}$) din care rezultă raportul $r_{z'}/r_z$.

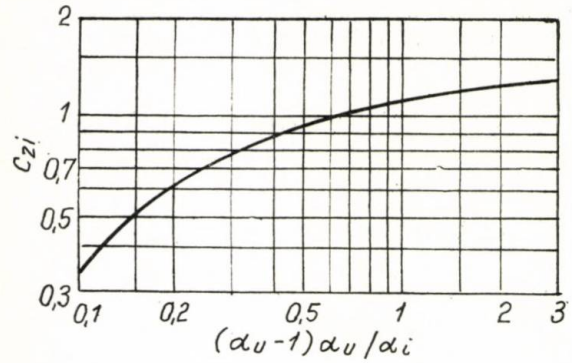


Fig. 5. Dependența factorului de corecție C_{zi} din ecuația (1).

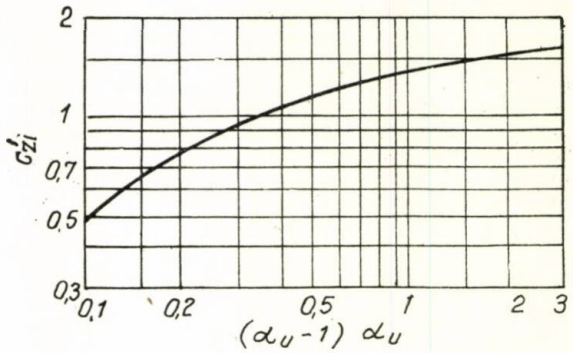


Fig. 6. Dependența factorului de corecție C'_{zi} din ecuația (2).

3. Se calculează raportul $r_{z'}/r_z$ cu relația empirică a lui Colburn.

$$\frac{r_{z'}}{x_z} = \frac{1}{(1 - \Sigma C_{z'i}\,\alpha_{i/g}\,x_{z'i})(1 - \Sigma\, C_{zi}\,x_{zi})}, \qquad (10)$$

unde C_{zi} și $C_{z'i}$ reprezintă factorii de corecție pentru cele două zone de compoziție constantă care se iau din graficele 5 respectiv 6. Valorile produsului $C_{z'i}\alpha_{i/g}x_{z'i}$ se calculează pentru fiecare component mai greu decît cheie greu iar ale produsului $C_{zi}x_{zi}$ pentru fiecare component mai ușor decît cheie ușor. Pentru obținerea valorilor $\alpha_{i/g}$, Colburn recomandă temperaturile zonelor de compoziție constantă.

4. Se compară valoarea raportului $r_{z'}/r_z$ de la punctul 2 cu cea de la punctul 3; dacă între ele există o concordanță satisfăcătoare, calculul se consideră terminat iar rația minimă de reflux presupusă la punctul 1 este cea reală, dacă nu, se repetă, cu o nouă valoare presupusă pentru R_{min}.

Exemplul 4. Să se calculeze rația minimă de reflux prin metoda Colburn în cazul separării amestecului din tabelul 1.

1. Se presupune $R_{min} = 1{,}025$ și se calculează compozițiile celor două zone de invarianță (vezi exemplul 1).

2. Se calculează rapoartele r_z, r'_z, și r'_z/r_z:

$$r_z = \frac{0{,}455}{0{,}355} = 1{,}28; \quad r'_z = \frac{0{,}441}{0{,}215} = 0{,}205;$$

$$\frac{r'_z}{r_z} = \frac{2{,}05}{1{,}28} = 1{,}60.$$

3. Se citesc din graficele 5 și 6, factorii de corecție $C_{z_1} = 0{,}88$ și $C'_{z_4} = 1{,}2$.

4. Se calculează raportul r'_z/r_z cu relația (10)

$$\frac{r'_z}{r_z} = \frac{1}{(1 - 1{,}2\cdot 0{,}6\cdot 0{,}344)(1 - 0{,}88\cdot 0{,}190)} = 1{,}595.$$

Întrucît valoarea acestui raport coincide cu cea de la punctul 2, calculul se consideră terminat, rația minimă fiind egală cu 1,025. Această valoare coincide practic cu cea rezultată prin metoda Underwood.

Datorită ipotezelor limitative privind constanța volatilității relative și a fluxurilor molare de-a lungul coloanei, toate metodele de calcul al refluxului minim descrise pînă în prezent (atît cele aplicabile coloanelor clasice cu o alimentare, un produs de bază și unul de vîrf cît și cele aplicabile coloanelor complexe cu mai multe alimentări [4] sau mai multe produse laterale [24]) pot fi considerate aproximative. De aceea în ultimii ani au apărut, datorită dezvoltării tehnicii de calcul pe calculator, metode mult mai precise, cum sînt: metoda Bachelor [1], Erbar-Maddox [7, 8] etc.

Baer, Seader și Crozier [2] au programat metoda Bachelor, de asemenea Watterman și Frazie [26], ultimii în cadrul unui program de calcul a numărului de talere teoretice pentru o coloană clasică de fracționare multicomponent.

Erbar și Maddox [8] au modificat și dezvoltat metoda lui Bachelor. După ei, metoda Underwood reprezintă o metodă riguroasă în limitele respectării constanței volatilității relative și a fluxurilor molare iar după Maddox [14], folosirea metodei Underwood reprezintă combinația cea mai reușită dintre exactitate și ușurința de calcul [22].

Bibliografie

1. Bachelor, B. J., Petrol. Ref. **36**, 6, 1957, p. 161.
2. Baer, R. M. Seader, J. D. și Crozier, R. D., Chem. Eng. Progr. **55**, 1959, p. 88.
3. Bailey, R. V. și Coates, J., Petrol. Ref. 27, 1948, p. 141.
4. Barnés, F. J., Hanson, D. N. și King, C,. J. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **11,1** 1972, p. 136.
5. Chibaeff, Rev. Inst. Franc. Petrole **1**, 25, 1947; 2, 1947, p. 99.
6. Colburn, A. P., Trans. A. I. Ch. E., 37, 1941, p. 805, cit. 14 și 17.
7. Erbar, R., M. S. Thesis, Oklahoma State University cit. 14.
8. Erbar, R și Maddox, R. N., A. I. Ch. E. Natl. Mtg. Tulsa 9, 1960 cit. 14.
9. Fenske, M. R., Ind. Eng. Chem. 24, 1932, cit. 18, p. 482.
10. Gilliland, E. R., Ind. Eng. Chem. 32, 1940, cit. 18, p. 1101.
11. Hanson, D. N., Duffin, J. N. și Somerville, G. F., Computation Multistage Separation Processes, Reinhold Publishing Company, New York, 1962.
12. Lessi, A., Hydroc. Proc. Petrol. Ref. **45**, 3, 1966, p. 173.
13. Lvov, S. V., Necotorie vaprosî rectificații binarnîh i mnogocompo-
14. nentnîh smesej, Izd. A.N., S.S.S.R., 1960.
Maddox, R. N. Chem. Eng. **12**, **11**, 1961, p. 130.
15. Mayfield, F. D. și May, J. A., Petrol. Ref. 25, 1946, cit. 14, p. 141.
16. Paris, A., Les Procédés de Rectification dans l'Industrie Chimique, Dunod, Paris, 1959, p. 204—222.
17. Perry, J. N., Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw-Hill Chemical Engineering Series 13—32, 1963, p. 13—44.
18. Robu, I. V., Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimie, Editura Didactică și pedagogică, București, 1968.
19. Robinson, S. C. și Gilliland, R. E., Elements of Fractional Distillation Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1950, p. 214—224.
20. Scheibel, E. G. și Montross, G. F., Ing. Eng. Chem. 40, 1948, p. 1398.
21. Serafimov, I. A., Him. prom. 1, 1965, p. 42.
22. Strătulă, C., Marinoiu, V. și Sorescu Gh., Programarea proceselor de distilare, fracționare și absorbție, Ed. Tehnică, în curs de apariție.
23. Shiras, R. N., Hanson, D. N. și Gibson, C. H., Ind. Eng. Chem. 42, 1950, p. 871.
24. Sugie, H. și Benjamin, C-Y. Lu, Chem. Eng. Sci. 25, 1970, p. 1837.
25. Underwood, A.J.V., Chem. Eng. Progr. 44, 1948, cit. 18., p. 603.
26. Waterman, W. W. și Frazier, J. R., Hydroc. Proc. Petrol. Ref. 44,9, 1965, p. 155.
27. Van Winkle, M. și Todd, G. W., Chem. Eng. 9,20, 1971, p. 136.
28. Winn, F. W., Petrol. Ref. 37, 5, 1958, p. 216.

C. STRĂTULĂ

Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești
Facultatea de tehnologie și chimizare a țițeiului și gazelor
Catedra de inginerie petrochimică

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Influența variației prețului țițeiului asupra prețurilor produselor petrochimice

Cu prilejul unei consfătuiri care a avut loc la New York în cursul acestui an, organizată de Asociația pentru cercetarea pieții produselor chimice, compania britanică ICI a prezentat un studiu axat pe influența variației prețului țițeiului asupra prețurilor produselor petrochimice. În perspectivă, industria petrochimică trebuie astfel echipată încît să prezinte un grad mai mare de flexibilitate pentru a putea prelucra, în funcție de posibilitățile de aprovizionare cu materii prime și de desface a produselor finite, fracțiuni diferite, în vederea obținerii acelorași produse.

O mai largă analiză a actualelor fenomene conjuncturale duce la concluzia că în viitor nivelul de prețuri ale produselor petrochimice, în funcție de cerințele pieții, va determina fracțiunile petroliere ce urmează a fi folosite.

Prețul țițeiului se apreciază că va atinge la începutul deceniului următor 200—250 dolari/t, situație în care amortizarea investițiilor în petrochimie ridică probleme noi. Și în prezent prețurile de vînzare ale unor produse petrochimice în țările capitaliste nu sînt corelate cu prețurile materiilor prime.

În prezent, rafinăriile din țările vest-europene lucrează în medie cu maximum 70% din capacitatea de prelucrare instalată. Această situație a fost generată de modificarea structurii cererilor de fracțiuni ușoare, mijlocii și grele. În S.U.A., ca urmare a limitării consumului de gaze naturale, determinată de lipsa de resurse, a crescut sensibil consumul de combustibil lichid. În prezent, S.U.A. importă aproximativ 40% din necesarul de țiței, și în următorii ani ponderea importului nu se va reduce, situație ce va contribui la creșterea prețului țițeiului pe plan mondial.

În aceste condiții, rafinăriile din vestul Europei și din Japonia vor trebui să se orienteze în mai mare măsură pe utilizarea fracțiunilor grele, situație în care investițiile vor crește sensibil. Noile dezvoltări în vederea obținerii materiilor prime pentru etilenă, hidrocarburi aromatice și alte produse petrochimice importante vor fi axate pe valorificarea fracțiunilor grele ce trebuie supuse cracării, situație în care costurile cresc. Pe baza acestor date se estimează că față de situația din Europa de Vest din anul 1975, în care etilena era realizată în proporție de 95% din benzina de piroliză, în anul 1985 se întrevede ca etilena să fie realizată numai în proporție de 71% din benzina de piroliză, 25% urmînd a fi realizată din motorină.
În S.U.A., față de anul 1975, în care 39% din etilena produsă provenea din etan și 25% din benzină de piroliză și motorină, în anul 1985 se întrevede că numai 26% din totalul cantității de etilenă va proveni din etan, 20% din benzină de piroliză și 40% din motorină.

În structura rafinăriilor din țările vest-europene au loc și în prezent schimbări structurale. Astfel, în timp ce în anul 1970 17% din cantitatea totală de țiței prelucrat au fost valorificate sub formă de produse petrochimice și benzină ușoară, la nivelul anului 1980 se apreciază că ponderea acestor două grupe de produse va crește la 21%, iar în anul 1985 la 24%. Această îmbunătățire a ponderii produselor valoroase se va face practic pe seama fracțiunilor grele, a căror pondere din cantitatea totală de țiței prelucrat va scădea de la 39% în 1975 la 36% în 1980 și, respectiv, la 31% în 1985. În ceea ce privește fracția de combustibil rezultată prin distilare, aceasta se menține aproape constantă și anume 35% în 1975, 33% în 1980 și tot atît în 1985.

Conform acelorași estimări, capacitatea de prelucrare a rafinăriilor din vestul Europei va spori cu 33% în perioada 1975—1980 și cu 120% în perioada 1975—1985, ceea ce reprezintă mai mult decît o dublare într-un deceniu.
În ipoteza creșterii prețului benzinei de piroliză cu 10 $/t (ipoteza A) și cu 15 $/t (ipoteza B), creșterea prețurilor principalelor produse petrochimice este următoarea, față de prețurile actuale:

	Ipoteza A	Ipoteza B
— etilenă	19,8 $/t	30,8 $/t
— propilenă	13,2 $/t	19,8 $/t
— benzen	5,3 $/galon	8,0 ¢/galon
— ciclohexan	4,9 $/galon	7,3 ¢/galon
— paraxilen	19,8 $/t	30,8 $/t
— acid tereftalic	13,2 $/t	22 $/t
— etilenglicol	15,4 $/t	22 $/t
— propilenglicol	11 $/t	15,4 $/t
— etilenoxid	19,8 $/t	30,8 $/t
— butadienă	22 $/t	33 $/t

Trebuie menționat faptul că majorările de prețuri au fost calculate numai sub efectul creșterii țițeiului, și nu și sub efectul sporului de investiții, care, așa cum s-a mai menționat, apare ca inerent în cazul folosirii unor fracțiuni mai grele. În acest sens, din referatul prezentat de ICI se desprinde ideea necesității majorării în perspectivă a prețurilor produselor petrochimice în țările capitaliste, pentru ca noile investiții să fie eficiente. În caz contrar există riscul apariției unor procese de stagnare în dezvoltarea investițiilor, fenomen ce a fost subliniat și de alți experți, care au demonstrat că în cazul prețurilor actuale ale unora dintre produsele petrochimice investițiile noi nu se pot amortiza și prin urmare nu sînt eficiente.

Dacă la un preț de vînzare al țițeiului de 100 $/t prețul benzinei de piroliză ajunge la 135 $/t, la un preț al țițeiului de 135 $/t prețul benzinei de piroliză depășește 200 $/t, ca urmare a creșterii valorii de întrebuințare a acesteia și a faptului că instalațiile de piroliză pe benzină sînt mai ieftine decît cele pe motorină, și ca urmare benzina de piroliză va fi mult mai solicitată decît este în prezent.

Creșterea cheltuielilor pentru protecția muncii și a mediului înconjurător în industria chimică

Ca urmare a măsurilor luate pe plan mondial pentru prevenirea poluării mediului înconjurător și a faptului că mijloacele de cercetare permit descoperirea unor acțiuni toxice la unele produse chimice, cum este de exemplu clorura de vinil, industria chimică este pusă în situația de a lua măsuri deosebite de combatere a poluării mediului înconjurător și de protecție a muncii.
Aceste măsuri au început să necesite în ultimul timp cheltuieli foarte mari. Astfel, în S.U.A., în timp ce în anul 1975 pentru protecția muncii și a mediului în industria chimică de bază s-au cheltuit 200 mil. dolari, în anul 1976 se prevede o creștere a acestor cheltuieli cu 30%, respectiv 259 mil. dolari.
Pe ansamblul industriei din S.U.A., cheltuielile pentru protecția muncii și a mediului înconjurător vor crește în acest an cu 21%, atingînd 1,8 miliarde dolari, iar pe ansamblul țării cu 17%, atingînd 3,18 miliarde dolari. Corectînd această cifră cu indicele de inflație, ea reprezintă 8%.

Cheltuielile făcute pentru protecția muncii și a mediului înconjurător pe subramurile industriei chimice, exprimate în mil. dolari, sînt următoarele:

	1975	1976	1979	$\frac{1976}{1975} \times 100$
Industria chimică de bază	200	259	199	30
Industria prelucrării țițeiului	263	293	410	11
Industria hîrtiei	65	92	92	42
Industria cauciucului	57	44	62	—23
Industria metalelor neferoase	150	135	121	—10
Industria sticlei și ceramicei	84	47	70	—44
Industria textilă	38	48	35	26

După cum rezultă, în anul 1976 se remarcă o reducere simțitoare a cheltuielilor pentru protecția muncii și a mediului în industria sticlei și ceramicei, precum și în industria cauciucului, în care amenajările făcute în anul 1975 au constituit un vîrf.

Pentru anul 1979, previziunile sînt următoarele:
— din 26 de ramuri industriale principale, 16 își vor majora procentul actual de cheltuieli. Astfel, industria prelucrării țițeiului va spori procentul de cheltuieli de la 2,5% în 1975 la 3,3% în 1979, iar cea a hîrtiei și celulozei — de la 2,2% în 1975 la 3,0% în 1979. În schimb, în industria metalelor neferoase, ponderea cheltuielilor pentru protecția muncii și a mediului va scade de la 6,6% în 1975 la 4,7% în 1979;
— la nivelul anului 1979, cele mai mari cheltuieli se prevăd a fi efectuate de către întreprinderile comerciale (600 mil. dolari), de către industria de prelucrare a țițeiului (410 mil. dolari) și de către sectorul de comunicații (347 mil. dolari). Pe ansamblul economiei S.U.A. totalul cheltuielilor necesare pentru protecția muncii și a mediului înconjurător se prevede a atinge în anul 1979 3,6 miliarde dolari.

tehnico-științifice

Progrese în tehnologia de fabricare a sodei electrolitice

Prima instalație de electroliză cu celule cu membrane schimbătoare de ioni a fost pusă în funcțiune în luna aprilie 1975 în Japonia, de către compania Asahi Chemical. Această instalație, care dispune de o capacitate de producție de 40 000 t/an hidroxid de sodiu (100 %), a folosit inițial o membrană schimbătoare de ioni pe bază de acid perfluorsulfonic, denumită Nafion 315. Celulele astfel echipate asigură o concentrație a soluției de hidroxid de sodiu de 17,6—21%, o densitate de curent de 5 kA/m², un randament de curent de 80,5%, o tensiune de electroliză de 4,2 V și un consum de energie de 3496 kWh pentru o tonă de hidroxid de sodiu 100 % și 0,890 t clor. Soda rezultată este calitativ comparabilă cu cea obținută în celula cu catod de mercur și superioară celei obținute în celula cu diafragmă.
Recent, membranele din Nafion au fost înlocuite cu membrane realizate de compania Asahi pe bază de acid perfluorcarboxilic, care prezintă avantajul realizării unui randament de curent de peste 90% și al obținerii unei soluții mai concentrate de hidroxid de sodiu. În paralel, compania Asahi Chemical a proiectat o celulă de electroliză cu anod metlic, prevăzută cu un sistem de pretratareli a saramurii și cu un evaporator cu recuperarea căldurii. Membrana folosită reacționează ca un separator între spațiul anodic și cel catodic. Saramura este introdusă în spațiul anodic. Ionul de sodiu migrează prin membrana schimbătoare de cationi în spațiul catodic. În acest spațiu, cationul de sodiu reacționează cu apa, cu formarea de hidroxid de sodiu și hidrogen. Prin membrană nu trec ionii de clor care se descarcă pe anod, formînd molecula de clor, care se colectează.
Criteriile ce stau la baza elaborării unei membrane pentru electroliză sînt următoarele:
— stabilitatea chimică: membrana nu trebuie să fie atacată de clor sau de hipocloriți, la temperaturile la care are loc electroliza. Polimerii pe bază de hidrocarburi nu pot fi utilizați ca membrane, deoarece legătura carbon-hidrogen se rupe în condițiile de lucru din celulă;
— stabilitate dimensională: membrana nu trebuie să se deformeze în mediul puternic oxidant în care trebuie să funcționeze la temperaturi cuprinse între 80 și 120°C;
— selectivitate: randamentul minim de curent trebuie să fie de minimum 90%, chiar și în ipoteza obținerii unei soluții mai concentrate de hidroxid de sodiu;
— rezistivitate electrică redusă: pierderea de tensiune prin membrană nu trebuie să depășească un volt, chiar la o densitate ridicată de curent.
În cazul membranei Nafion, stabilitatea chimică este asigurată de compoziția membranei, iar cea dimensională prin ramforsarea compușilor perfluorsulfonici cu țesături de teflon. Cu toate acestea, membranele pe bază de acizi perfluorsulfonici nu pot funcționa la densități ridicate de curent, datorită caracterului hidrofilic al grupelor sulfonice, care permite trecerea grupelor hidroxilice din spațiul catodic în spațiul anodic. În aceste condiții concentrația maximă de hidroxid de sodiu care se poate obține cu membranele Nafion este de 17,6%, la un randament de curent de 80%. Noua membrană realizată de compania Asahi Chemical avînd grupări carboxilice în locul celor sulfonice permite obținerea unor soluții de hidroxid de sodiu cu o concentrație de pînă la 40%, la un randament curent de peste 90%. Noua membrană are o rezistență mecanică bună, ceea ce permite fabricarea unor folii de 1,2 × 2,4 m, care, la rîndul lor, asigură condițiile realizării unei singure celule capabile să producă 10 000 t/an sodă caustică. Durata de serviciu a noii membrane este satisfăcătoare, iar pierderea de tensiune nu depășește un volt.

Celulele ce folosesc astfel de membrane necesită anozi metalici cu proprietăți diferite de ale celor folosiți în celulele cu mercur sau în cele cu diafragmă. Noul anod trebuie să reziste la alcalii, situație în care compania Asahi Chemical l-a acoperit cu o soluție de oxid de ruteniu, bioxid de titan și alți oxizi metalici. Pelicula formată pe catod limitează și formarea oxigenului și, ca urmare, o pierdere exagerată de tensiune.

Celula de electroliză proiectată de compania Asahi Chemical este construită din oțel și căptușită prin explozie cu titan în spațiul anodic. Spațiul catodic este confecționat din oțel. Ea funcționează la temperaturi variind între 90 și 120°C. Suprafața unei celule este 2,7 m², iar pierderea de tensiune între doi electrozi adiacenți, la o densitate de curent de 5 kA/m², este de numai 3 mV. Generarea clorului și a hidrogenului pe electrozi nu influențează tensiunea de la electrozi. Anozii și catozii adiacenți sînt montați strict în paralel și distanța dintre electrozi este menținută la 2—3 mm. Pierderea totală de tensiune în anolit și catolic este limitată la 0,2 V, chiar la densitatea de curent de 5 kA/m². O celulă are circa 80 de electrozi bipolari

montați într-o singură ramă și poate produce 10 000 t/an hidroxid de sodiu. Caracteristicile acestei celule, în comparație cu celulele cu diafragmă de azbest și cu cele cu catod cu mercur, sînt următoarele:

CARACTERISTICI	Tipul celulei			
	Asahi	cu diafragmă		cu catod de mercur și anod metalic
		Hooker Hy	Glanor V1144	
Intensitate, kA	10,8	150	22	277,5
Număr de elemenți pe celulă	80	1	11	1
Intensitate totală, kA	864	150	792	277,5
Tensiunea pe element, V	3,75	3,85	3,6	4,49
Tensiunea pe celulă, V	300	3,85	39,6	4,49
Randament de curent, %	93	96,6	96	96,5
Consum de energie, kWh/t NaOH	2703	2671	2513	3119
Producția de NaOH, t/celulă	10 000	1816	9529	3356

Din punct de vedere economic se afirmă că celula Asahi duce la un cost al sodei mai redus decît cel rezultat prin procedeele convenționale cu azbest sau cu catod de mercur, datorită, în principal, reducerii consumului de energie termică care este valorificată pentru concentrarea soluției de hidroxid de sodiu de la 25—30%, cît rezultă din celulă, la 48—50%. În aceste condiții, procedeul Asahi Chemical permite obținerea unei tone de hidroxid de sodiu 100%, sub formă de soluție 50%, cu numai 0,4 t abur. În condițiile prețurilor de pe piața japoneză din luna aprilie 1976, costurile comparative pentru o tonă de hidroxid de sodiu și 0,89 t clor sînt următoarele:

	Celula Asahi	Celula cu diafragmă cu azbest	Celula cu mercur
Sare (21,34 $/t)	32,46	33,82	32,12
Energie electrică pentru electroliză (2,98 ¢/kWh)	80,24	68,28	92,48
Diverse produse chimice	2,48	2,72	7,46
Energie electrică pentru electromotoare (2,88 ¢/kWh)	3,17	6,05	2,48
Abur (7,72 $/t)	3,09	27,79	0,77
Alte utilități	0,10	0,16	0,16
Alte costuri	15	10,63	5,32
Total costuri	136,54	149,45	140,79

Un nou tip de reactor pentru fabricarea îngrășămintelor lichide

În prezent există două procedee de fabricare a îngrășămintelor lichide N P K. Într-unul dintre acestea se folosește acid fosforic cu 54% P_2O_5, care se amestecă cu apa și amoniacul într-un reactor tip rezervor. Amestecul format trebuie răcit înainte de a se adăuga argila de gelifiere, pentru a se asigura creșterea uniformă de cristale mici. După ce s-a produs gelifierea se introduce, dacă este necesar, și potasiu sau azot, acesta din urmă, de exemplu, sub formă de soluție de uree — azotat de amoniu (UAN). P_2O_5 din îngrășămîntul lichid provine în întregime din acidul fosforic respectiv, fără a se adăuga suplimentar nici un fel de fosfat.

În al doilea procedeu, care este aplicabil în cazul cînd pe platforma respectivă de fabricație nu se dispune de acid fosforic, P_2O_5 necesar este utilizat sub formă de fosfat monoamoniacal, ceea ce prezintă un dezavantaj, și anume soluția de îngrășămînt obținută are tendința de a depune cristale mari în timpul depozitării. Dacă se adaugă 20% din P_2O_5 sub formă de polifosfat de amoniu, îngrășămîntul lichid respectiv devine stabil pe o perioadă îndelungată, fără a mai forma depozit de cristale. Stabilitatea îngrășămintelor lichide depinde de o serie de factori, cum ar fi natura și cantitatea de impurități care formează sedimente și forma sub care este adăugat azotul suplimentar. Pentru a evita formarea depunerilor, este necesar ca impuritățile care dau asemenea sedimente să fie chelatizate.

Utilizarea unui vas de neutralizare tip rezervor pentru obținerea îngrășămintelor lichide 10—34—0 și 11—37—0 este dificilă, deoarece este necesar ca acidul fosforic folosit ca materie primă să fie concentrat în prealabil la un conținut relativ ridicat de acizi polifosforici. Noul reactor elaborat de T V A tip „tub concentric" permite obținerea de îngrășăminte lichide 11—37—0 cu un conținut ridicat de polifosfați pornind de la un acid fosforic cu 15—30% din P_2O_5 sub formă de acizi polifosforici. Acesta este relativ simplu, atît din punct de vedere constructiv, cît și al utilizării și întreținerii. Amoniacul se dozează în interiorul tubului concentric, care are o lungime relativ scurtă — circa 1/4 din cea a tubului exterior — și vine în contact cu acidul fosforic care se introduce la 105°C printr-o conductă perpendiculară pe reactorul tip „tub concentric".

Datorită căldurii de reacție, temperatura ajunge la 310—400°C, iar produsul se obține sub forma unei topituri. Din reactor aceasta este descărcată într-un vas de dizolvare, unde se introduce apă și o parte din amoniac, și anume 20—40% din total.

Temperatura, în timpul dizolvării este menținută constant, prin recircularea soluției de îngrășămînt lichid printr-un răcitor cu apă.

Procedeul Phorex de purificare a acidului fosforic prin extracție cu solvenți

La Congresul ACHEMA ținut în luna iunie 1976 la Frankfurt, au fost comunicate unele date în legătură cu procedeul Phorex de purificare a acidului fosforic cu ajutorul solvenților, pe care Societatea Luwa îl oferă spre comercializare. Creșterea prețului acidului pe de o parte, precum și scăderea posibilităților de achiziționare a acestuia au dus la elaborarea de noi metode de purificare a acidului fosforic de cale umedă, pentru a-l face utilizabil în industria detergenților, alimentară, respectiv acolo unde se cer condițiile de puritate cele mai severe.

Purificare pe cale chimică este de cele mai multe ori insuficientă, la aceasta adăugîndu-se faptul că se obțin randamente scăzute și că problema deșeurilor nu este rezolvată în toate cazurile în mod economic.

În ultimul timp au apărut numeroase procedee de purificare cu solvenți, cu ajutorul cărora se obțin randamente ridicate, puritate avansată, și în același timp sînt și economice.

Procedeul Phorex a fost studiat și pus la punct de societatea franceză Azotes

Tabelul 1

CALITATEA PRODUSULUI FINIT

Impurități	% impurități în acidul cu 53,6% P_2O_5	H_3PO_4 (60% P_2O_5)*		NaH_2PO_4(26%P_2O_5)**	
		impurități, % max.	factor de extracție***	impurități, % max.	factor de extracție
Fe	0,35	0,0012	3.10^2	0,0005	3.10^2
Al	0,84	0,0005	2.10^3	0,0002	2.10^3
Mg	0,85	0,0005	2.10^3	0,0002	2.10^3
Ca	0,013	0,0015	1.10^1	0,0006	1.10^1
SO_3	2,11	0,12	2.10^1	0,50	2
F	0,34	0,006	6.10^1	0,15	1

* Cu tratament chimic suplimentar și concentrare.
** Fără nici un tratament
*** Concentrat de impurități în materie primă/concentrat în produsul finit.

et Produits Chimiques — Toulouse într-o instalație-pilot, timp de trei ani. În momentul de față este planificată construirea unei instalații industriale experimentale. Fazele principale ale procesului sînt următoarele: contactarea acidului fosforic cu izobutanol, în care se extrage selectiv. Extractul organic, format în principal din solvent și acid fosforic, conține și o mică parte din impurități. Înainte de a trece la stripare acest extract organic este spălat mai întîi cu o soluție de NaOH în care se reextrage o mare parte din impurități. Soluția astfel obținută, îmbogățită în impurități, se reintroduce în proces la faza de extracție.

În funcție de produsul ce se urmărește a se obține, extractul organic spălat cu soluție de NaOH este reextras cu apă sau cu o soluție alcalină. Izobutanolul liber de acid fosforic se recirculă la extracție.

Procedeul prezintă o schemă flexibilă, care poate fi ușor adaptată în funcție de produsul finit ce se urmărește a se obține, de calitatea materiei prime sau de utilizările ulterioare ale acidului fosforic rezidual.

Izobutanolul dizolvat în cantități mici în acidul fosforic pur și cel rezidual se recuperează prin distilare.

În cazul unor utilizări speciale ale acidului fosforic, după reextracție acesta este supus unei purificări chimice suplimentare, pentru îndepărtarea avansată a anionilor și decolorării.

În funcție de o serie de factori, cum ar fi concentrația acidului fosforic, condițiile de lucru, construcția aparatului de extracție, randamentele sînt cuprinse între 92 și 97%, iar concentrația acidului fosforic pur este de 20—25% P_2O_5. În cazul unei extracții parțiale a acidului, randamentele ajung la 70—85%. Acidul fosforic pur de 20—25% P_2O_5 este necesar să se evapore la 60% P_2O_5.

În tabelul 1 se prezintă date privind calitatea produsului finit ce se obține după procedeul Phorex, utilizînd acid fosforic din rocă de Tunis.

Inhibitori de coroziune utilizați în industria amoniacului

Societatea Union Carbide a dat publicității unele date în legătură cu performanțele obținute la utilizarea unui inhibitor de coroziune propriu, denumit comercial Amine Guard, în noua fabrică de amoniac de la Verdigris — Tulsa din S.U.A., aparținînd Societății Agrico Chemical.

Sistemul Carbide utilizează pentru îndepărtarea CO_2 monoetanolamina, care necesită investiții mici. Aplicarea pentru prima dată în instalația amintită a noului inhibitor a dus la un consum minim de energie (11 000 BTU/g mol. CO_2 îndepărtat), utilizarea unei cantități mici de inhibitor, circa 230 kg/an, și la o bună recuperare a CO_2 (1,27 t/t NH_3). Noul inhibitor se poate utiliza și în fabricile de metanol, heliu, hidrogen și gaze de sinteză.

Un procedeu nou de fabricare a rezorcinei

Societatea niponă Sumitomo Chemical elaborează un studiu de fezabilitate care urmează să fundamenteze aplicarea la scară industrială a unui procedeu propriu de fabricare a rezorcinei.

Se afirmă că noua metodă, studiată circa 2 ani într-o instalație-pilot, oferă o serie de avantaje față de metoda obișnuită de sulfonare, cum ar fi: costuri de fabricație mult scăzute și o mai bună utilizare a subproduselor.

* * *

· cooperare - dezvoltare

Societatea Shell—Canada a dat în funcțiune, la Waterton — Alberta, o nouă instalație pentru recuperarea sulfului, cu o capacitate anuală de 1,2 mil. t. În acest fel, firma amintită ajunge la o producție de sulf recuperat de 4 mil. t/an.

Fabrica a fost proiectată și construită de societatea Procor, care o va exploata timp de 10 ani.

★

În cadrul Combinatului de la Castner Kellner — Anglia a intrat în funcțiune o nouă instalație de electroliză, care a costat 17 mil. lire sterline. Cele 50 de celule de electroliză care lucrează după tehnologia I.C.I. produc anual 130 000 t clor. Întregul proces de fabricație este automatizat; un computer controlează utilizarea energiei, precum și consumul de saramură și apă, pentru a se obține un grad de precizie mai mare în aprecierea eficienței procedeului.

★

În Sardinia, la Sarroch, a început producția industrială a mesitilenei de înaltă puritate. Fabrica aparține Societății Anic.

★

Societatea Salzgitter Industriebau a semnat un contract în valoare de 200 mil. DM cu Techmashimport — privind construirea în U.R.S.S. a unei mari instalații pentru producerea anuală a 200 000 t oxid de etilenă, după tehnologia Scientific Design. Aceasta va fi amplasată la Gorki și urmează să intre în funcțiune în 1978. Produsul finit se va utiliza la fabricarea fibrelor poliesterice și a produselor antigel.

Salzgitter, conform obligațiilor contractuale, răspunde de engineering, procurarea de echipament, montarea și darea în producție.

★

În partea de nord—vest a Spaniei la San Ciprian se va monta o unitate de electroliză care va aparține Societății Energie e Industrias Aragonesas (E I A S A). Aceasta va produce anual 43 000 t clor și 48 000 t sodă caustică

și va fi identică cu cea de la Huelva aparținînd aceleiași societăți. Nu s-a stabilit ce tehnologie va fi aplicată, dar s-a hotărît ca producția să înceapă în 1980, odată cu intrarea în funcțiune a fabricii de aluminiu din aceeași zonă, care va consuma o mare parte din hidroxidul de sodiu.

★

Firma Schenectady Chemicals din S.U.A. a anunțat că a dat în funcțiune fabrica de alchilfenol de la Oyster Creek — Texas. Aceasta are o capacitate de circa 23 000 t/an *p-terț*-butilfenol. Se afirmă că se poate ajunge la 46 000 t/an alchilfenoli, printre care și nonilfenol.

★

În cadrul complexului de la Cincinati — S.U.A., Divizia chimică a societății Sherwin — Williams va mări în următorii doi ani capacitatea instalației de fabricare a triazolului. Derivații triazolului sînt utilizați ca agenți de protecție a cuprului și oțelului și ca agenți de răcire a motoarelor.

★

Peșterile subterane de lîngă Halle — Republica Democrată Germană vor fi utilizate pentru depozitarea a circa 26 000 t etilenă produsă în cadrul complexului de la Böhlen.
Acestea vor fi umplute cu apă și apoi se va pompa etilenă, pentru a se evita apariția de oxigen în gazul introdus în peșteră.

★

Societatea Bayer a înființat cu grupul industrial mexican Cydsa Sa Messico o societate mixtă pentru producerea în comun a izocianaților. Pentru început se montează o instalație de 12 000 t/an toluidendiizocianat, care urmează să intre în funcțiune în acest an.

★

Societatea Kellogg Overseas, pe baza unui contract semnat cu firma indoneziană P. T. Pupuk Kujang, va construi pentru aceasta un combinat de îngrășăminte cu azot ce urmează a fi amplasat la Cikampek — Jawa de Vest. Investițiile se ridică la 200 mil. dolari și vor fi finanțate în mare parte de guvernul Iranului.
Complexul are în componența sa o fabrică de amoniac de 1 000 t/zi, care va lucra după tehnologia Kellogg, și alta de uree, de 1 250 t/zi, la baza căreia va sta procedeul Mistui Toatsu.
Odată cu darea în funcțiune, în 1978 a acestui complex, producția anuală de uree a Indoneziei va ajunge la 2 mil t.

★

Filiala americană a societății Degussa a început construirea, la Mobile — Alabama, a unui complex pentru fabricarea clorcianului, cu o capacitate anuală de 24 000 t. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1977.
Clorcianul este un produs de bază pentru fabricarea erbicidelor și a coloranților triazinici. Principalul consumator al acestui produs este CIBA — GEIGY, care va importa cea mai mare cantitate de clorcian ce urmează a fi fabricat.

★

Societatea Cappée — Rust a obținut un contract din partea firmei belgiene Continental Pharma pentru construirea, la Landen — Belgia, a unei fabrici de produse farmaceutice de sinteză. Aceasta răspunde de engineering, proiectare, achiziționare de echipament construcție și darea în funcțiune, care va avea loc în 1977.

★

Societatea Monsanto a aprobat investiții în valoare de multe milioane de dolari pentru mărirea capacității de producție a instalației de triclorură de fosfor din cadrul complexului de la Sanget — Illinois — S.U.A. O mare parte din investiții va fi alocată pentru controlul efluenților lichizi și gazoși, în scopul asigurării limitelor impuse de protecția mediului înconjurător. Prin dublarea capacității de producție, se va ajunge la 60 000 t/an. Această dezvoltare a apărut ca necesară în urma creșterii cererii de triclorură de fosfor utilizată ca materie primă la fabricarea plastifianților, agenților de sechestrare și produselor chimice pentru agricultură.

★

În India, la Trombay, a intrat în funcțiune o nouă fabrică de acid fosforic, prima din țară care lucrează după procedeul semihidrat cu dublă cristalizare. Instalația, care aparține Diviziei de planificare și dezvoltare a Societății Fertilizer Corporation of India, folosește ca materie primă roca fosfatică indigenă din zăcămintele de la Undaipur și are o capacitate de 100 t/zi P_2O_5. Procedeul aplicat aparține Societății amintite și este o variantă îmbunătățită a procedeului Nissan. Gipsul rezultat este de puritate avansată și poate fi utilizat ca atare în industria materialelor de construcție. De asemenea, acidul fluosilicic, produs secundar, servește ca materie primă la fabricarea criolitei.

★

La Sumy, în U.R.S.S., a intrat în producție cea de-a doua etapă de dezvoltare a fabricii de fosfat monoamoniacal. Prima a avut loc anul trecut.
Producția curentă a acestei noi linii este de 600 000 t/an îngrășăminte și 110 000 t/an acid fosforic.

★

Societatea Haifa Chemicals a planificat mărirea capacității de producție în anul 1976 la trei instalații existente în cadrul Combinatului de la Haifa — Israel. Astfel, cantitatea de acid fosforic purificat va crește de la 14 000 t/an la 28 000 t/an P_2O_5, în timp ce cea de acid azotic se va mări de la 65 000 la 100 000 t/an. De asemenea, la sfîrșitul acestui an producția de azotat de potasiu va înregistra o creștere mare, de la 100 000 la 220 000 t/an.

* * *

(Bibliorgafie la Gh. Marcu, L. Ghizdavu, continuare din pag. 907)

Bibliografie

1. J. van R. Smit, Nature, **181**, 1958, p. 1530.
2. Marcu, Gh., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12**, 1967, p. 140.
3. Marcu, Gh., și Ghizdavu, L., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14**, 1969, p. 39.
4. Marcu, Gh., și Ghizdavu, L., Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică IUPAC, vol. **4**, Brașov 1971, p. 85.
5. Marcu, Gh., și Ghizdavu, L., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 345.
6. Bellamy, J. L., The Infra Red. Spectra of Complex Molecules Methuen, London, 1958, p. 234, 282.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică urmează să se construiască o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 500 000 t/an la Kingisepp, în R.S.S. Estonă, folosind ca materie primă sulful, care va fi livrat de către compania poloneză Polimex. Alte două uzine de acid sulfuric pe pirită, cu o capacitate de producție de 360 000 t/an fiecare, urmează a fi construite la Djambul, în R.S.S. Kazahă, și la Sum, în R.S.S Ucraineană, utilajele fiind furnizate tot de R. P. Polonă. Toate cele trei instalații urmează să fie puse în funcțiune pînă la sfîrșitul anului 1976.

Pînă la sfîrșitul actualului plan cincinal în Uniunea Sovietică se vor mai construi încă 15 instalații de acid sulfuric cu o capacitate de producție de minimum 500 000 t/an, folosind ca materie primă sulful. Toate aceste instalații vor fi livrate de R. P. Polonă.

R. D. Germană

În R. D. Germană, industria chimică va cunoaște o creștere de 44—46% pînă în anul 1980, comparativ cu anul 1975, față de o creștere de 34—36% pentru întreaga industrie. Producția de materiale plastice, care în cincinalul 1971—1975 a atins 3,3 mil. t, va crește cu 48%, urmînd să atingă 4,9 mil. t în perioada 1976—1980.

Producția de fibre sintetice va spori în actualul plan cincinal cu 41%, de la 436 000 t în perioada 1971—1975 la 615 000 t în perioada 1976—1980.

Capacitatea de prelucrare a țițeiului, care în cincinalul 1971—1975 a fost de 74,1 mil. t, va spori cu 39%, urmînd să atingă în perioada 1976—1980 102,9 mil. t.

Producția de îngrășăminte potasice va spori de la 13,3 mil. t în perioada 1971—1975 la 16,9 mil. t în perioada 1976—1980.

Creșterea productivității muncii va contribui la dezvoltarea întregii industrii în proporție de 85—90%. În actualul plan cincinal se vor extinde exploatările de materii prime necesare industriei și energiei, ca: cărbuni, săruri de potasiu, minereuri de zinc și cupru, caolin, nisip, pigmenți anorganici etc. Industria energetică va asigura nevoile în creștere ale tuturor celorlalte sectoare industriale, pe întreaga economie.

R. P. Polonă

În R. P. Polonă, exportul de utilaje și instalații chimice va cunoaște o puternică dezvoltare. Conform contractelor încheiate, în perioada 1976—1980 R. P. Polonă va livra la export 71 de instalații complete și în țară 43 de instalații. Dacă volumul exportului de instalații pentru industria chimică în anul 1975 se consideră egal cu 100, volumul exportului din anul 1980 este prevăzut a atinge indicele de 480, iar cel din anul 1990 indicele de 1200. Pentru realizarea acestei dinamici se vor dezvolta uzinele constructoare de utilaje de la Nysa, Swidnica, Kielce și Tarnovskie Gori, volumul de investiții acordat acestor uzine în actualul plan cincinal fiind de 6,5 miliarde zloți.

Printre uzinele exportate și puse în funcțiune recent figurează și o instalație de acid sulfuric care s-a construit la Neratovice, în R. S. Cehoslovacă. Aceasta este a 45-a uzină de acid sulfuric livrată de grupul *Chemak*. Uzina de la Neratovice dispune de o capacitate de producție de 300 000 t/an acid sulfuric pe bază de sulf din R. P. Polonă. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid sulfuric 100% sînt următoarele:

— sulf (exprimat în 100%)	334 kg
— energie electrică	40 kWh
— apă tehnologică	0,3 m³
— apă de răcire	40 m³

În această instalație s-au adus îmbunătățiri la unele utilaje, în comparație cu instalațiile livrate pînă în prezent. Astfel, în locul vechii suflante cu palete radiale, care asigura un debit de 900 m³/min. și cîntărea 17 t, s-a introdus o nouă suflantă cu un debit de 1420 m³/min, care cîntărește numai 8 t.

*

Laboratorul de polimeri de pe lîngă Academia de Științe din R. P. Polonă a realizat o nouă rășină epoxidică cu rezistență termică superioară, care se poate realiza în instalațiile existente. Rășina, denumită EGDN, are o rezistență chimică bună și proprietăți dielectrice superioare, mai ales în intervalul de temperatură cuprins între 155 și 180°C. După întărire, rășina EGDN are o rezistență termică cu 30—40°C mai ridicată decît rășinile epoxidice uzuale. Ea se prezintă sub formă de cristale albe sau alb-gălbui și are un indice de epoxid cuprins între 0,480 și 0,503. Punctul de topire variază între 100 și 108°C. Reactivitatea sa la 150°C, respectiv timpul de gelifiere într-un amestec de 60 părți anhidridă ftalică, 100 părți rășină EGDN și 0,05 părți N,N′-dimetilbenzilamină, este de minimum 30 min.

Rășinile EGDN reticulate la cald prin procedee uzuale cu anhidride, poliamine sau aditivi pot fi folosite la fabricarea produselor turnate, a stratificatelor din fibre de sticlă și poliesteri, precum și a peliculelor de protecție pentru motoarele electrice.

Rășinile EGDN în stratificate sînt indicate ca materiale de construcție cu rezistențe mecanice ridicate în condiții de umiditate și temperaturi mari.

Tot în cadrul laboratorului de polimeri al Academiei de Științe din R. P. Polonă s-a realizat și o nouă rășină poliesterică nesaturată din grupa rășinilor poliesterice termorezistente. Noua rășină denumită AN are proprietăți termomecanice, dielectrice și chimice foarte bune în intervalul de temperatură cuprins între 110 și 130°C.

Rășina poliesterică AN poate fi utilizată la fabricarea de piese turnate sau stratificate solicitate la temperaturi de sub 125°C. Stratificatele au rezistențe termomecanice bune, o capacitate slabă de absorbție a apei și o bună rezistență chimică, mai ales la alcoolul etilic, proprietăți ce permit utilizarea ei la producția de rezervoare și conducte pentru industria fermentativă. Rășina AN se prezintă sub forma unor granule de 1,0—1,2 mm, cu punct de înmuiere de 95°C, solubilă în doze succesive în stiren la 25°C, proprietăți care permit depozitarea pe timp îndelungat în condiții obișnuite.

R. S. F. Iugoslavia

În R. S. F. Iugoslavia, în actualul plan cincinal, industria chimică va cunoaște o puternică dezvoltare. Astfel, în timp ce pe ansamblul industriei indicele mediu anual de creștere a producției este prevăzut să atingă 8%, pentru industria chimică se prevede 14%. De altfel, în cincinalul anterior industria chimică a cunoscut un indice mediu anual de creștere a producției de 12%.

Investițiile din industria chimică vor atinge în cincinalul 1976—1980 26 miliarde dinari, față de numai 650 milioane dinari în cincinalul 1971—1975. În actualul plan cincinal nici o ramură industrială nu va cunoaște un volum de investiții atît de mare ca industria chimică.

Conform prevederilor planului cincinal, producția proprie de țiței va spori de la 3,7 mil. t în anul 1975 la 4,6 mil. t în anul 1980, iar consumul de țiței va spori de la 12,5 mil. t în 1975 la 18,5 mil. t în 1980, diferența dintre consum și extracția proprie urmînd a fi asigurată prin import din bazinul mediteraneean.

Producția de gaze naturale la nivelul anului 1980 este estimată la 3 miliarde m³, iar consumul la 7,58 miliarde m³.

În cursul actualului plan cincinal se prevede o dublare a producției de acid sulfuric, care va atinge în anul 1980 2 mil. t. În același an, producția de îngrășăminte fosfatice va atinge 2,7 mil. t, iar cea de îngrășăminte cu azot 4,8 mil. t.

Producția de materiale plastice va crește în cursul acestui plan cincinal de peste trei ori, urmînd să atingă 600 000 t în anul 1980. Producția de fibre sintetice va crește de la 79 000 t în 1975 la 130 000 t în 1980.

În ceea ce privește cauciucul sintetic, în cursul actualului plan cincinal vor fi puse în funcțiune primele instalații care vor produce 80 000 t în anul 1980.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studii cu privire la adsorbţia şi interacţiunea 1,2-dibrom-3-clorpropanului-1 cu montmorilinişi. Deşi studiul adsorbţiei şi interacţiunea pesticidelor cu argile şi soluri prezintă importanţă, există relativ puţine lucrări cu privire la mecanismul adsorbţiei insecticidelor neionice pe minerale argiloase.
Autorii au studiat această problemă în cazul unor suspensii de montmoriloniţi principali, constituenţi ai solurilor bazaltice, pesticidul fiind 1,2-dibrom-3-propan (nemagon). O adsorbţie iniţială rapidă indică chimiosorbţie; datele obţinute concordă cu ecuaţia Langmuir. La tratarea complexului argilă-nemagon cu săruri organice nu se produce desorbţia pesticidului, ceea ce sugerează o legătură electrostatică neionică puternică între pesticid şi suprafaţa montmorilonitului. După valorile de conductibilitate electrică şi de *p*H, se consideră formarea unui complex ion — dipol, iar după măsurători de difracţie de raze X, care indică o expansiune lamelară maximă de 6,42 Å, se admite că adsorbţia prin legături ion — dipol în strat monomolecular se produce prin umflarea microporilor din substrat de către solut.

S i n g h a l, J. P. şi S i n g h, C.P. J. Agr. Food Chem., **24**, nr. 2, mart. apr. 1976, p. 307.

Solubilitatea coloranţilor în solvenţi organici. La obţinerea de cerneluri de tipar, lacuri transparente, paste de pixuri, carburanţi, coloranţi etc., coloranţii au o deosebită însemnătate tehnologică. În comparaţie cu pigmenţii ei au o colorate mai intensă. Proprietăţile coloranţilor sînt datorite dispersiilor moleculare ale coloranţilor în solventul sistemului aplicat, ceea ce presupune o cunoaştere exactă a solvenţilor adecuaţi. Deoarece întotdeauna trebuie să se realizeze proprietăţi de solubilitate specifice este interesantă găsirea unei legături între colorant şi solvent, cît şi a unor parametri care să influenţeze solubilitatea. În articol, după descrierea coloranţilor tipici luaţi în cercetare (coloranţi cationici, coloranţi care formează complecşi şi coloranţi neionici) se tratează ca aspecte ale problemei solubilităţile coloranţilor în solvenţi organici: termodinamica procesului de dizolvare, interacţiunile dintre moleculele de colorant şi cele de solvent, influenţa constituţiei colorantului asupra interacţiunilor colorant — solvent, parametri de solubilitate, domeniile de solubilitate a coloranţilor, relaţia cantitativă dintre solubilitate şi parametrii de solubilitate etc.

R i e d e l, G., Farbe Lack, **82**, nr. 4, apr. 1976, p. 281—287.

O noua metodă pentru caracterizarea şi identificarea unor tenside. 1. Agenţi de solubilizare. Reprezentarea cu ajutorul unor diagrame de trei faze, simplificate, a proprietăţilor unor sisteme ternare formate din agenţi de solubilizare, faza lipofilă şi apă în diferite raporturi de amestecare. Metodică şi definiţii. Toate tensidele au capacitatea să împreuneze o fază hidrofilă cu apă într-un sistem, fie de emulsie ulei în apă, fie de emulsie apă în ulei, fie de solubilizat. Sistemele ternare astfel rezultate manifestă proprietăţi diferite în funcţie de raportul de amestecare.
În lucrare sînt reprezentate proprietăţile unui asemenea sistem de trei faze, de diferite raporturi de amestecare. Pentru acest scop se propune o diagramă simplificată. Se indică reprezentarea schematică a desfăşurării curbei la sisteme ternare din care reies limitele de determinare a sistemului ternar, punctele de tulburare şi punctele de clarificare. În continuare se indică normarea condiţiilor de lucru. Ca substanţă lipofilă de testare a fost ales salicilatul de metil.

E n g l i s c h, G. şi S c h w a r z, H, Pharm. Ind., **38**, nr. 4, apr. 1976, p. 381—387.

Fenomenul de tixotropie şi posibilităţile de măsurare. În articol se tratează problema vîscozităţii şi a posibilităţilor de măsurare a ei, cu referire în special la fenomenul de tixotropie. Metodele de măsurare a acesteia sînt grupate după caracteristicile ce le oferă, descriind pe scurt principiul şi metoda de lucru. La urmă se dau scurte referiri la substanţe tixotrope existente în pictură, în mijloace de spălare sau de purificare şi în anticorozivi.

Z i o l k o s w k y, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 10, iun. 1976, p. 283—287.

Carbonilarea metanolului catalizată de un complex de rodiu. Au fost determinate ordinele de reacţie, constantele de viteză şi energiile de activare pentru carbonilarea metanolului catalizată de un complex de rodiu. Rezultatele obţinute au fost corelate cu expresia vitezei teoretice de reacţie şi cu mecanismul corespunzător.
S-a lucrat cu presiuni de CO între 1 şi 50 atm. şi în domeniul de temperaturi de 150—225°C.
S-a stabilit că ordinul de reacţie este zero în raport cu reactanţii şi unu în raport cu catalizatorul şi promotorul.
Se consideră că adiţia oxidativă este etapa determinantă de viteză a ciclului catalitic.

H j o r t k j a e r, J. şi J e n s e n, V. W., Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **15**, nr. 1, mart. 1976, p. 46—49.

O nouă clasă de catalizatori Cataliza omogenă cu complecşi ai metalelor tranziţionale are un rol important în chimia tehnică organică. Pe lîngă avantajele pe care le prezintă, cataliza omogenă are însă un mare dezavantaj, şi anume: dificultatea de a separa produsul reacţiei de catalizatorul solubil. Autorii au rezolvat această dificultate prin introducerea unor liganzi macromoleculari, solubili, legaţi chimic cu metale tranziţionale. Se obţine un catalizator omogen, solubil, legat de un polimer şi care poate fi uşor separat din amestecul de reacţie datorită diferenţei de masă moleculară. Separarea poate avea loc prin simplă precipitare sau prin procedee osmotice. Se dau exemple de astfel de catalizatori solubili pe suport macromolecular.

B a y e r, E. şi S c h u r i n g, V., Chemtech, **6**, nr. 3, mart. 1976, p. 212—214.

Reducerea catalizatorilor de mangan cu amoniac. Catalizatorii pe bază de piroluzită, MnO_2, se utilizează frecvent în procesele de oxidare catalitică a hidrocarburilor. S-au cercetat posibilităţile de mărire a activităţii acestor catalizatori prin tratarea lor prealabilă cu amoniac. Activarea s-a realizat într-o instalaţie cu funcţionare continuă, la temperatură constantă (160°C), la un debit de 16 ml NH_3/ml catalizator, timp de 6 ore. Probele tratate au dovedit proprietăţi catalitice considerabil îmbunătăţite. Prin analize termogravimetrice s-a determinat compoziţia fizică a probelor de catalizator reduse cu NH_3 gazos.

E l a g h i n a, I. P. şi P l e h o t k i n, V. F., J. Pricl. Him., **49**, nr. 5, mai 1976, p. 995—1000.

Influenţa Al_2O_3 asupra activităţii catalizatorilor de magnetit activaţi cu Y_2O_3, folosiţi în sinteza amoniacului. În prezent, în industria amoniacului se extinde utilizarea catalizatorilor pe bază de magnetit, activaţi cu oxizi ai elementelor pămînturilor rare, în particular cu Yb_2O_3 şi Y_2O_3. S-a cercetat influenţa pe care o exercită adaosurile de Al_2O_3 asupra catalizatorilor de magnetit cu Y_2O_3 şi s-a stabilit că în procesul de sinteză a amoniacului rezultate optime se obţin la un adaos de 1,5% Al_2O_3 în catalizator.

D i m i t r o v, M. şi K a r a s l o v o v a, K., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 4, apr. 1976, p. 162—164.

Îndepărtarea metalelor de pe catalizatori de cracare catalitică în strat fluidizat. Pentru a putea supune cracării catalitice în strat fluidizat materii prime grele, cu un conţinut ridicat de metale, Atlantic Richfield a dezvoltat procedeul Demet III. O parte din catalizatorul (pe bază de site moleculare) contaminat cu metale este tri-

misă în unitatea Demet III, care operează în următoarea succesiune de etape: pretratare (activarea metalelor pentru îndepărtare), tratare chimică (îndepărtarea metalelor prin reacţie chimică), spălare (cu apă a catalizatorului de contaminanţi) şi tratare finală (recuperarea metalelor din apă şi recircularea acesteia). În continuare se prezintă rezultatele obţinute la scară-pilot, costul acestui procedeu şi o comparaţie economică cu desulfurarea reziduurilor petroliere.

Edison, R. R., Siemssen, J. O. şi Masologites, G. P., Hydr. Proc. **55**, nr. 5, mai 1976, p. 133—138.

Economisirea energiei în reformarea catalitică. Pentru procedeul Reniforming s-a realizat un nou catalizator Pt-Re, denumit Tip E. Superioritatea sa faţă de catalizatorii precedenţi Pt-Re, dovedită la scară comercială, este dată de preţul mai mic, de activitate catalitică şi selectivitate mai mari, de o mai bună stabilitate. Aceste calităţi se traduc în reducerea presiunii de operare, în mărirea randamentului, în reducerea vitezei de recirculare a gazului şi în scăderea necesarului de energie. De asemenea s-au adus îmbunătăţiri modului de operare (optimizarea în flux a compoziţiei catalizatorului) şi s-au aplicat tehnici noi pentru controlul proprietăţilor catalizatorului şi a gazului de recirculare, în scopul măririi selectivităţii şi a duratei de operare. Pînă la sfîrşitul anului 1976 vor intra în funcţiune şase reactoare Reniforming care operează la presiune mai joasă şi cu noul catalizator, Tip E.

Hughes, T. R., Jacobson, R. L., Gibson, K. R., Schornack, L. G. şi McCabe, J. R., Hydr. Proc., **55**, nr. 5, mai 1976, p. 75—80.

INGINERIE CHIMICĂ

Dispersarea cu luarea în considerare a stării de agregare şi a viscozităţii. În articol se discută comportarea diferitor substanţe — gazoase, solide, lichide — la procesele de amestecare.
Deoarece gazele, datorită difuziunii sînt mai mult sau mai puţin spontane şi omogen miscibile între ele, iar schimbul de concentraţii şi de temperatură se desfăşoară paralel, echivalarea difuziunii se accelerează în practică prin aparaturi care, la o viteză mai mare de curgere, produc turbulenţă: canale de amestecare, injectoare, camere etc. Repartiţia lichidelor în gaze se face prin pulverizatoare cu duze sau rotative.
Pentru dispersarea lichidelor sînt necesare diferite aparaturi, ţinînd de exemplu seama că la lichide cu comportare newtoniană se manifestă şi fenomene de viscozitate. Amestecarea lichidelor miscibile sau repartizarea de solide şi gaze în medii lichide cu viscozitate mică necesită agitatoare de diferite tipuri. Emulsiile şi suspensiile stabile se obţin prin procedee la presiune înaltă sau maşini cu sistem rotor-stator. Nu există o trecere netă de la agitare la frămîntare, totuşi tehnica dispersării la frămîntare este totdeauna caracterizată de viscozitatea ridicată a mediului.
La dispersarea substanţelor solide, materialul de amestecat se găseşte sub formă de pulbere, granule sau pelete. Nu au loc procese de difuziune. La amestecarea substanţelor solide intervin, însă forţa de aderenţă care — la scăderea diametrului particulelor — permit numai „o omogenitate cvasistocastică".

Kuchita, K., Chem. Ind., **28**, nr. 5, mai 1976, p. 285—287.

Studiul procesului de granulare în strat fluidizat. Pentru un mare număr de procese cu faza dispersă variabilă, care au loc în strat fluidizat, în particular pentru procesele de granulare din soluţii, se impune problema menţinerii unei granulaţii constante a fazei solide. În vederea rezolvării acestei cerinţe, s-au efectuat cercetări experimentale şi teoretice, în fazele laborator şi pilot. S-au studiat procesele de transfer termic şi de masă şi, de asemenea, mecanismul procesului de mărunţire, care are loc concomitent cu cel de formare a granulelor. În urma prelucrării rezultatelor cu ajutorul unei maşini electronice de calcul, au fost deduse expresiile matematice care descriu procesul.

Todes, O. M., Radin,, S. I. şi Nalimov, S. P., J. Pricl. Him., **49**, nr. 6, iun. 1976, p. 1275—1279.

Aparate emailate cu serpentina formată din semitub în loc de manta. Mantaua formată dintr-o serpentină din semitub este de mult folosită drept alternativă pentru încălzirea, respectiv răcirea amestecătoarelor, coloanelor etc. din industria chimică. Pînă în prezent, asemenea serpentine au fost confecţionate din oţel.
Recent (în 1973) au fost confecţionate însă aparate emailate. Ele prezintă avantajul unei sfere de aplicaţii mai largi decît mantalele obişnuite. În plus faţă de aparatele cu manta, la aparatele emailate cantitatea de căldură transmisă este mai mare, cantitatea de apă de răcire este mult mai mică, se pot realiza diferenţe mai mari de temperatură între mediul de încălzire şi produs, peretele cazanului este apreciabil mai subţire, pericolul coroziunii electrochimice este redus la minim etc. Faţă de aparatele cu semitub din oţel, aparatele emailate prezintă o mai bună siguranţă de funcţionare.

Sauckel, B., Chem. Ind., **28**, nr. 5, mai 1976, p. 282—285.

Instalaţia Fluid — Mix pentru agenţi de spălare. Instalaţia Fluid-Mix a fost concepută drept alternativă simplă şi economică pentru fabricarea de agenţi de spălare. Procesul de fabricare este de fapt o tehnologie pentru obţinerea unor agenţi de spălare sintetici şi bazaţi pe săpun şi împregnează o funcţionare continuă cu o eficacitate ridicată şi cheltuieli de energie scăzute. Pe baza unor scheme este descrisă în detaliu funcţionarea instalaţiei ca atare şi posibilităţile de lărgire a acesteia. Sînt menţionate produsele care pot fi prelucrate în instalaţie.

Briggs, J.L.A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 8. apr. 1976, p. 205—208.

Simat-C, un sistem de automatizare pentru procese tehnologice. Simat-C este un sistem de automatizare cu ajutorul căruia se pot urmări fazele unor procese în fabricile de produse chimice. El cuprinde componente funcţionale standardizate pentru rezolvarea următoarelor probleme: supraveghere, reglare, dirijare, raportare. Simat-C este folosit la urmărirea procesului de fabricaţie, respectiv permite distribuirea datelor şi, eventual, schimbarea unor parametri chiar în timpul funcţionării instalaţiilor.

Bürger, J. şi Dreher, P., Siemens Z., nr. 6, iun. 1976, p. 363—370.

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea şi caracterizarea unor polifosfaţi de amoniu cu catenă lungă. Polifosfaţii de amoniu cu catenă lungă par să fie interesanţi ca îngrăşăminte potenţiale. Ei sînt similari în multe privinţe cu sărurile Kurrol de sodiu şi potasiu.
În articol este descrisă prepararea a patru forme polimorfe de polifosfaţi de amoniu cu catenă lungă. Sînt discutate tranziţiile de faze şi caracteristicile cristalografice şi optice pentru trei din aceste forme. A mai fost sintetizat pentru prima dată un polifosfat acid de amoniu cu catenă lungă pentru care se indică de asemenea caracteristicile cristalografice şi optice.

Waerstad, K. R. şi McClellan, G. H., J. Agr. Food Chem, **24**, nr. 2, mart.-apr. 1976, p. 412—415.

Comportarea compuşilor cloruraţi ai staniului tetravalent prezenţi în tetraclorură de titan. În cazul clorurării materiilor prime titanifere cu conţinut de staniu, $TiCl_4$ formată este impurificată cu compuşi cloruraţi ai staniului. Pentru a se putea elabora o tehnologie cît mai eficientă de purificare a tetraclorurii de titan, s-a cercetat echilibrul lichid-vapori în sistemul $SnCl_4$-$TiCl_4$, precum şi

comportarea produselor de hidroliză a $SnCl_4$ în $TiCl_4$. S-a trasat diagrama de echilibru lichid-vapori a sistemului $SnCl_4$-$TiCl_4$. S-a stabilit că $SnCl_4$ hidrolizează în prezenţa unei cantităţi mici de apă cu formare de hidroxiclorură de staniu, $Sn(OH)Cl_3$, instabilă, care la rîndul ei reacţionează cu $TiCl_4$ cu formare de $TiOCl_2$.

Galiţki, N. V. şi Zavodskaia, V. N., J. Pricl. Him., **49**, nr. 5, mai 1976, p. 970—974.

Prepararea şi proprietăţile tetrahidroboraţilor de metilaluminiu şi reacţiile lor cu unele baze Lewis. Se descrie prepararea tetrahidroboraţilor de metilaluminiu şi de dimetilaluminiu — $Al(BH_4)_2Me$ şi $Al(BH_4)Me_2$ — pe două căi, şi anume: plecînd de la $AlMe_3 + 2$ sau $1/2Al(BH_4)_3$ şi de la $AlMe_nCl_{3-n}$ şi $(3\text{-}n)Li(BH_4)$, unde $n = 1$ sau 2. Combinaţiile obţinute sînt volatile, se aprind în aer şi se vaporizează trecînd în monomeri. În articol se descrie de asemenea o serie de compuşi de adiţie care se pot obţine cu combinaţiile preparate. Sînt discutate caracteristicile spectrelor în infraroşu şi ale spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară ale combinaţiilor obţinute.

Oddy, P. R. şi Wallbridge, G. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 10, 1976, p. 869—874.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Purificarea avansată a clorurilor de titan şi de bor prin rectificare şi cristalizare în contracurent din săruri topite. Au fost elaborate, la nivel de laborator, aparate perfecţionate de tipul coloanelor de rectificare şi a cristalizoarelor colonare, care s-au folosit pentru stabilirea bazelor fizico-chimice ale proceselor de purificare avansată a BCl_3 şi $TiCl_4$. Cu ajutorul noilor aparate (se dau schemele), s-au obţinut pe coloana de rectificare mostre de triclorură de bor avînd un conţinut total de impurităţi de ordinul 1.10^{-4}—1.10^{-5}% molare. Cercetarea procesului de purificare avansată a BCl_3 şi $TiCl_4$ prin metoda cristalizării în contracurent din săruri topite a dus la obţinerea unor produse finale cu un conţinut total de impurităţi de asemenea de ordinul 1.10^{-4}—1.10^{-5} % molare.

Deveatîh, G. G., Agliulov, N. H., Zeleaev, I. A. şi Zueva, M. V., J. Pricl. Him., **49**, nr. 6, iun. 1976, p. 1280—1284.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Studiul solubilităţii în sistemul $(NH_4)_2HPO_4$-$CO(NH_2)_2$-KCl-H_2O. Sistemul $(NH_4)_2HPO_4$-$CO(NH_2)_2$-KCl-H_2O prezintă un interes fundamental pentru elaborarea tehnologiei de fabricare a îngrăşămintelor mixte complexe, cu o concentraţie a elementelor utile de 28—30%. Studiul sistemului de mai sus a dovedit existenţa a trei cîmpuri de cristalizare a fazelor solide de echilibru, corespunzătoare sărurilor iniţiale, ceea ce dovedeşte că în sistem nu au loc reacţii între componente. Domeniul limitat de raportul molar P_2O_5:K_2O cuprins între 1:0,4 şi 1:1 şi cu un conţinut de uree de 40—50% este recomandat drept cel mai indicat pentru producerea de îngrăşăminte complexe pe baza sistemului cercetat.

Mihailov, B. V. şi Kîrşev, I. P., J. Pricl. Him., **49**, nr. 5, mai 1976, p. 1031—1036.

Descompunerea termică a amestecurilor de carbamidă şi monofosfat de amoniu. Studiul sistemului $CO(NH_2)_2$-$NH_4H_2PO_4$, la încălzirea acestuia în domeniul temperaturilor apropiate de cele de topire, a arătat că simultan cu topirea amestecurilor are loc deshidratarea parţială a ortofosfaţilor cu formare de piro- şi tripolifosfaţi de amoniu. În vederea elaborării tehnologiei de obţinere a unor îngrăşăminte mixte şi a produselor furajere, s-a cercetat termogravimetric, cromatografic şi spectral compoziţia produselor rezultate în urma încălzirii sistemului $CO(NH_2)_2$-$NH_4H_2PO_4$ la temperaturi cuprinse între 20 şi 400°C. S-a stabilit că prezenţa ortofosfatului de amoniu accelerează gradul de descompunere a carbamidei. Cantitatea maximă de apă de constituţie se degajă în intervalul de temperatură 130—200°C şi se consumă pentru hidroliza carbamidei.

Koreakin, A. G., Sarbaev, A. N. şi Galperin, V. A., J. Pricl. Him., **49**, nr. 6, iun. 1976, p. 1202—1205.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Instalaţii economice pentru recuperarea de acizi cu folosire de gaz tehnic. Necesitatea prelucrării unor acizi anorganici, în special HCl, HNO_3 şi H_2SO_4, se bazează pe cerinţa recuperării de materii prime şi auxiliare şi pe aspecte ecologice legate de apele de suprafaţă. Datorită agresivităţii lor chimice acizii menţionaţi necesită o aparatură deosebit de rezistentă în care să fie prelucraţi. Aceasta se poate realiza în aparaturi din sticlă de borosilicaţi. Sînt descrise instalaţiile pentru prelucrarea acidului clorhidric gazos şi în soluţie şi pentru concentrarea acidului azotic, precum şi instalaţiile combinate pentru separarea unor amestecuri acid sulfuric/acid azotic.

Langer, J., Chem. — Ind. **28**, nr. 5, mai 1976, p. 277—281.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza dibenzofuranului cu catalizator de paladiu prin închiderea dehidrogenativă a ciclului. Difenileterii trec uşor printr-o cuplare dehidrogenativă intra- şi intermoleculară în prezenţa unei cantităţi catalitice de acetat de paladiu, sub presiune de oxigen, în dibenzofurani şi respectivii dimeri. Adaosul unui solvent inert la acest sistem ridică randamentul în dibenzofurani faţă de dimeri. Din studiul reacţiilor reiese că formarea dibenzofuranului are loc printr-un mecanism de cuplare în trepte, similar cu cuplarea intermoleculară a compuşilor arilici. Sînt descrise atît prepararea acizilor dibenzofurandicarboxilici, cît şi regenerarea catalizatorului de paladiu.

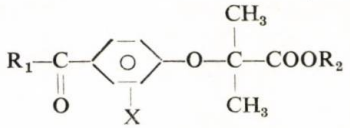
Shiotani, A. şi Itatani, H., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 11 1976, p. 1236—1241.

Studiul reacţiilor de transfer al grupei acil. I. Mecanismul aminolizei tioesterilor într-un solvent aprotic. S-a studiat cinetica aminolizei feniltioacetaţilor substituiţi şi a tiobenzoaţilor în acetonitril, la 25°C, prin metoda conductometrică. Reprezentînd logaritmii constantelor de viteză ale aminolizei *p*-nitrofeniltioacetatului cu diverse amine, în funcţie de valorile pK_a ale aminelor în acetonitril, s-a găsit că panta Brönsted are valoarea $\alpha = 0{,}48$. La reacţia hidrazinei a apărut „efectul alfa".
Constantele de reacţie Hammett ale pirolidinolizei şi *n*-butilaminolizei feniltioacetaţilor aril-substituiţi (ρ) şi tiobenzoaţilor (ρ^{Ar}) sînt $\rho_p = 3{,}11$, $\rho_b = 2{,}67$ şi $\rho_{Sp}^{Ar} = 2{,}97$, în timp ce cele pentru *p*-clorfeniltiobenzoaţii acil-substituiţi sînt $\rho_p^{Ac} = 0{,}61$ şi $\rho_b^{Ac} = 1{,}31$. Rezultatele experimentale sînt în concordanţă cu mecanismul unei reacţii în două trepte, în care determinantă de viteză este descompunerea produsului intermediar; aceste rezultate demonstrează totodată participarea intramoleculară, la reacţia examinată, a grupei *o*-hidroxilice a *p*-clorfeniltiosalicilatului.

Dutka, F., Kömives, T. şi Marton, A. F., Mag. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 5, mai 1976, p. 237—243.

MEDICAMENTE

Medicamente hipolipidemice. 1. Sinteza şi corelaţia structură-activitate a unor noi acizi alchil- şi benzoilfenoxicarboxilici. Sînt prezentate sintezele unei serii de noi acizi alchil- şi benzoilfenoxicarboxilici:



la care s-a studiat corelaţia dintre structură şi activitatea hipolipidemică. S-a constatat că acizii alchilcarboxilici şi esterii lor sînt fie total inactivi, fie foarte slab activi. Introducerea unui nucleu benzenic în moleculă nu îmbunătăţeşte activitatea, pe cînd introducerea unei grupe *p*-clorbenzoil duce la o creştere foarte însemnată a activităţii în comparaţie cu acidul iniţial (acidul fenoxiizobutiric). După o substituţie a clorului în poziţia meta sau o dublă substituţie, activitatea dispare.

Sornay, R., Gurrieri, J., Tourne, C., Renson, F.J., Mojoie, B. şi Wulfert, E., Arzneim. — Forsch. (Drug Res.), **26**, nr. 5, mai 1976, p. 885—889.

Aminoglicozide antibacteriale semisintetice. Sinteza antibioticului JI-20A, a Gentamicinei B şi a compuşilor înrudiţi. Se descrie aplicarea reacţiei Lemieux-Nagabhushan la sinteza antibioticului JI-20A şi a gentamicinei B, pornind de la un derivat al garaminei. Din compuşi intermediari ai garaminei s-au preparat compuşi analogi 3′-deoxi-6′-N-metil ai substanţei antibiotice JI-20A şi ai gentamicinei B. Se ia în discuţie transformarea 3′-deoxigentamicinei X_2 în derivatul 6′-deoxi-6′-metilamino.

Kugelman, M. M., Mallams, A. K. şi Vernay, H. F., J. Chem. Soc., Perkin Trans. nr. 10, 1976, p. 1126—1134.

COLORANŢI

Termodinamica de vopsire a coloranţilor stilbenici direcţi. Sînt prezentate sintezele şi proprietăţile tinctoriale pe mătasea viscoză ale unor coloranţi azoici direcţi. Aceşti coloranţi au fost obţinuţi prin diazotarea trans-4,4′-diaminostilbenului şi trans-trans-1,4-bis (4′-aminosteril) benzenului, urmată de cuplarea cu diferiţi acizi, acid naftionic, acid Bronner, acid Nevile-Winteher, acid R., acid cromotropic, acid H, (alc.), acid gamma (alc.) şi acid izogamma (alc.).
Sînt indicate condiţiile în care au fost efectuate încercările tinctoriale pe mătasea viscoză şi valorile substantivităţii ($-\Delta\mu^0$) la diferite temperaturi folosind agenţii de cuplare menţionaţi. Din valorile—$\Delta\mu^0$ au fost calculate apoi entalpiile şi entropiile standard la vopsire.

Scarlata, G. şi Torre, M., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 5, mai 1976, p. 320—322.

LACURI ŞI VOPSELE

Cîteva consideraţii cu privire la verificarea intensităţii culorii şi repartiţiei fine a pigmenţilor organici în mediu apos. Sînt descrise diferite metode pentru determinarea culorii unor pigmenţi în medii apoase, care se folosesc mai ales la cerneluri flexografice. Aceste metode se bazează fie pe folosirea unui pigment alb de acoperire, fie pe stabilirea cu ajutorul unui densimetru, a curbelor de intensitate la pigmenţi avînd aceeaşi compoziţie chimică şi aceeaşi nuanţă, fie pe aprecierea vizuală a probelor cînd se variază concentraţia pigmentului. De asemenea au fost descrise posibilităţile de stabilire a intensităţii culorii la cerneluri flexografice transparente.
Deoarece intensitatea culorii unui pigment este legată de repartiţia lui fină se prezintă şi metode pentru stabilirea acestei repartiţii. Pe baza curbelor de luciu şi de înregistrări cu microscopul electronic se trage concluzia că luciul cernelurilor de imprimerie pe bază de pigmenţi dispersaţi în prealabil este mai bun decît luciul cernelurilor de imprimerie rezultaţi prin dispersare în acelaşi liant a pigmenţilor corespunzători în pulbere.
Studiile au fost efectuate exclusiv cu pigmenţi organici: ele ar putea fi trecute şi asupra pigmenţilor minerali.

Kaiser, W., Farbe Lack, **82**, nr. 6 iun. 1976, p. 491—499.

Cercetări cu privire la pigmentarea unor sisteme moderne de lacuri. Există tendinţa să se elimine sau să se reducă pe cît posibil conţinutul de solvenţi organici din sistemele convenţionale cunoscute. Dintre diferitele posibilităţi care stau la dispoziţie se menţionează sistemele diluabile cu apă la care solventul organic este înlocuit total sau parţial cu apă. Ele prezintă, însă, dezavantajul dificultăţilor întîmpinate la pigmentare. Din studiul întreprins rezultă că prin optimizarea condiţiilor de preparare şi, în special, de dispersare a lacurilor pe bază de sisteme diluabile cu apă, se ajunge la rezultate bune. Tot aşa, la lacurile în pudră se obţin rezultate mulţumitoare cînd se face o alegere adecuată a pigmenţilor şi a sistemului de întărire.

Herbst, W. şi Hafner, O., Farbe Lack, **82** nr. 5, mai 1976, pe. 394—411.

PETROCHIMIE

Transformări pentru noi priorităţi. În timpul ultimilor ani s-au dezvoltat diferite scheme cu scopul de a obţine produse petrochimice, precum şi combustibili convenţionali. În lucrare se face un studiu economic comparativ privitor la fabricarea unor produse petrochimice şi / sau combustibili după diferite procedee. Comparaţiile au fost făcute în raport cu scheme clasice de fabricaţii. Astfel sînt comparate hidrocracarea şi cracarea catalitică. Se discută aplicarea hidrocracării şi a cracării *J* (cracarea catalitică cu tratare cu hidrogen a uleiurilor uşoare reciclate) în vederea unei producţii maxime de aromatice. Se recomandă alegerea „căii alifatice" în cazul cînd conţinutul de plumb din benzină trebuie mult scăzut.

Mc Williams, F. G., Conser, R. E. şi Vartivarian, D. K. Erdöl-Kohle — Erdgas — Petrochemie, **29**, nr. 6, iun. 1976, p. 244—249.

Modelarea producţiei benzinelor pentru motoare în procesele de rafinare a petrolului. Problema producerii benzinelor pentru motoare este corelată, în aceeaşi măsură, cu utilizarea efectelor rezultate drept urmare a amestecării componentelor constituente, cît şi cu caracteristicile tehnologice complexe ale instalaţiilor producătoare, în care se fabrică produsele petrochimice intermediare ce compun benzinele. Optimizarea acestor procese complexe se poate face numai pe baza unor modele matematice, care pot lua în considerare marele număr de variabile ce intervin în proces. Se expun principiile unui program de calcul, care duce la obţinerea unui proces maleabil de amestecare a componentelor, elaborat pe baza utilizării caracteristicilor dinamice ale componentelor, adaptate la condiţii tehnologice variabile. Modelul permite optimizarea procesului fie într-o singură unitate producătoare, fie în ansamblul uzinelor existente.

Kolarzyk, K., Pyzik, A. şi Chachulski, J., Nafta (R. P. Polonă), **32**, nr. 5, mai 1976, p. 170—174.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza unor produse de hidroliză ce conţin fosfor provenite de la insecticide organo—fosforice în apă. Hidroliza chimică şi enzimatică a insecticidelor organofosforice duce în general la formarea acidului dialchilfosforic sau a acidului dialchiltiofosforic.
În lucrare se propune o metodă de analiză a dialchilfosfaţilor şi dialchiltiofosfaţilor în cantităţi mari de apă, folosind răşina schimbătoare de ioni Amberlite XAD-4. Acizii dietil-

fosforic şi dietiltiofosforic, în concentraţii de 0,01—0,1 p.p.m. în 500—4000 ml apă, sînt recuperaţi 100%, respectiv 85%, iar acizii dimetilfosforic şi dimetiltiofosforic, în concentraţii de 0,1 p.p.m. în 500 ml apă, sînt recuperaţi 50%, respectiv 97%. Sînt descrise diferite metode în vederea eliminării unor interferenţe datorite fosfaţilor anorganici.
Este arătată aplicarea potenţială a procedurii generale pentru dialchilfosfaţi ionici din urină.
De asemenea a fost efectuat un studiu comparativ al inhibării acetilcholinesterazei de către paration, paraoxon, *p*-nitrofenol, dietilfosfat, dietiltiofostat, dimetilfosfat şi dimetiltiofosfat.

Daughton, Ch. G., Crosly, D. G, Garnas, R. L. şi Hsich, P. H., J. Agr. Food Chem. **24**, nr. 2 mart. — apr. 1976, p. 236—241.

Determinarea gravimetrică a beriliului în prezenţa metalelor tranziţionale. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare gravimetrică a beriliului în mediu acid (pH = 1,1) cu ajutorul acidului nitrilotrimetilfosfonic, adăugat în soluţia de analiză în raportul 1 ml:1 mg Be. Precipitatul obţinut se separă prin filtrare, se spală şi se usucă pînă la greutate constantă. Determinarea se poate face în prezenţa de Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Cd, folosind ca agent de mascare a acestora acidul dietilentriaminopentaacetic.

Morozova, S. S., Nikitina, L. V., Deatlova, N. M., Serebreakova, G. V. şi Volneaghina, A. N., J. Analit. Him., 39, nr. 4, apr. 1976, p. 676—680.

Extracţia metalelor cu ajutorul amidelor tioacizilor fosforului. S-a cercetat extracţia Ag, Hg^{2+}, Au^{3+}, Cu^{2+}, Tl^{3+}, Bi, Sb^{3+} şi As^{3+} din soluţii apoase de diferite compoziţii cu soluţii cloroformice de *n*-metoxifenil-N,N-dietoxifenildiamida acidului tiofosfonic şi de 0,0-dinonil-N-fenil-(2-naftil)amida acidului tiofosforic. S-a stabilit că agenţii de extracţie folosiţi extrag selectiv cuprul, taliul şi, în anumite condiţii, alte metale, putînd fi utilizaţi în chimia analitică.

Seriakova, I. V., Vorobiova, G. A., Bebih, G. F. şi Zolotov, I. A., J. Analit. Him., 31, nr. 5, mai 1976, p. 845—853.

Determinarea polarimetrică a molibdenului în catalizatorii pe bază de aluminiu-cobalt-molibden şi aluminiu-nichel-molibden. Catalizatorii de Al-Co-Mo şi Al-Ni-Mo depuşi pe suport de Al_2O_3, sînt utilizaţi frecvent în petrochimie. Determinarea molibdenului în catalizatori se face uzual prin metodă gravimetrică. Autorii au elaborat o nouă metodă analitică de dozare a molibdenului din catalizatori, bazată pe solubilizarea probei de analizat într-un amestec de acid sulfuric şi acid fluorhidric concentrat, urmată de complexarea molibdenului cu acid tartric şi dozarea polarimetrică a molibdenului. Influenţa dăunătoare a ionilor de aluminiu este eliminată prin adăugarea de NaF în soluţia polarimetrată. Rezultatele obţinute concordă cu cele date de metoda gravimetrică.

Bakilov, V. D., Tonkova, S. D. şi Kulev, I. I., Him. — Ind. (Sofia), **48**, nr. 4, apr. 1976, p. 157—159.

Determinarea fotometrică a zirconiului în fosforite pe baza reacţiei cu arsenazo III. S-a studiat, în diferite condiţii de lucru şi într-un interval larg de concentraţie a soluţiilor clorhidrice, reacţia fotometrică a zirconiului cu arsenazo III. Determinarea zirconiului are loc în condiţii optime în soluţii de HCl 6 M şi 9 M, cînd influenţa negativă a ionilor fosfat asupra culorii soluţiei este minimă. Determinarea zirconiului prin fotometrare se face în prezenţa de arsenazo III, adăugat în probă într-un exces de 10 ori faţă de zirconiul prezent în soluţie, la 15—20 minute după adăugare. A fost pusă la punct metoda de dozare a zirconiului din fosforite, după separarea prealabilă a impurităţilor solubile.

Nikolskaia, I. V. şi Maksimov, A. V., J. Analit. Him., 31, nr. 5, mai 1976, p. 892—896.

Analizarea clorurii de cetildimetilbenzilamoniu prin absorbţie în ultraviolet. Se propune o metodă spectrometrică în ultraviolet pentru analiza rapidă a unui agent activ de suprafaţă cationic — un compus cuaternar de amoniu — anume clorura de cetildimetilbenzilamoniu. Acest compus are proprietăţi de germicide, dezinfectant, detergent, agent de flotaţie etc.
Determinarea lui se face în soluţie apoasă, în concentraţii de 1,0—5,0 mg/l la lungimea de undă de 210 nm. Devierea relativă standard este mai mică de 8%.

Wang, L. K., Anlenbach, D. B. şi Hangley, D. F., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, nr. 1 mart. 1976, p. 68—70.

Determinarea cantitativă a urmelor de elemente în roci cu ajutorul analizei cu Röntgenfluorescenţă cu energie dispersivă. Spre deosebire de spectrometrul cu cristal, unde radiaţiile sînt descompuse prin reflexie Bragg, în fluorescenţa de Raze X cu energie dispersivă, detectorul primeşte întreaga radiaţie şi o descompune el însuşi datorită dependenţei lui liniare de energie. Metoda este indicată pentru aplicare în industrie şi cercetare pentru analize rapide calitative şi cantitative. Ca exemplu sînt date rezultatele obţinute la dozarea Sr, Rb, Zn şi Ni în probe de bazalt, granit, şist, ca şi într-un amestec artificial cu conţinuturi cunoscute. Rezultatele diferă de cele teoretice cu cantităţi de ordinul a 3—4 p.p.m.

Neff, H., Siemens Z., nr. 6 iun. 1976, p. 402—407.

Spectrometrie roentgen cu detectoare cu semiconductoare — noţiuni fundamentale. Spectrometrele cu detectoare cu semiconductoare permit determinarea concomitentă, dintr-o singură probă, a tuturor elementelor de la Z = 11 (Na) pînă la Z = 92 (U).
În articol sînt prezentate noţiunile fundamentale necesare înţelegerii spectrometrului de energie, şi anume: excitarea spectrelor Róentgen, scindarea spectrelor Roentgen, construcţia şi modul de funcţionare a detectoarelor cu semiconductoare, construcţia spectrometrului de energie.

Lüschon, H. M, Chem für Labor u. Betrieb., nr. 5, mai 1976, p. 165—168.

Determinarea spectral-fotometrică automatizată, catalitică, a fierului în domeniul nanogramelor, după principiul „flow stream". Metoda de determinare a fierului descrisă este cea bazată pe oxidarea *p*-fenetidinei cu H_2O_2 sub acţiunea catalitică a fierului, oxidarea fiind activată de prezenţa 1,10-fenantrolinei. Pentru lucrări în serii mari s-au determinat parametrii optimi în vederea conducerii determinării într-o variantă automatizată după metoda „debitului continuu". Metoda a fost aplicată cu succes la determinarea conţinuturilor foarte mici de fier în soluţii apoase, în seruri şi în apa de mare, pe cantităţi foarte reduse de probă.

Schurig, H., Müller, H. şi Bontchev, P., Z. Chem. (Leipzig), nr. 5, mai 1976, p. 190—191.

Analiza aluminei şi a materialelor cu conţinut de aluminiu prin spectrometrie cu activare din reactor. I. Determinarea nedestructivă a Na şi Ga în alumină. Un auxiliar preţios al tehnologiilor de obţinere a oxidului de aluminiu destinat unor scopuri speciale (produse ceramice fine, corindon, alumină pentru cromatografia în industria farmaceutică) îl constituie o metodă analitică rapidă, nedestructivă adecvată şi analizelor în serie. În acest sens s-a pus la punct o metodă de activare cu neutroni din reactor şi cu adăugare de etalon (o cantitate de circa 2—3 ori mai mare decît cea care urmează să se determine) pentru determinarea conţinutului de Ga şi Na al aluminei. Galiul poate fi activat în mod selectiv cu ajutorul neutronilor epotermici, devenind astfel posibilă determinarea lui cu precizie, chiar în prezenţă unei cantităţi de 100—1000 ori mai mare de Na. Pentru determinarea sodiului s-a utilizat — din cauza efectului perturbant al matricei pe bază de Al — cunoscuta metodă a iradierii duble. Limitele de detecţie sînt (în condiţiile experimentale arătate) circa 0,5 μg Ga, în cazul unui conţinut de Na de cel mult 0,1% şi 1 μg Na/50 mg Al_2O_3. Dispersia metodei este de 5—10%.

Bereznai, T., Keömley, G., Müskei, M. şi Vigvári, M., Mag. Kém. Folyòirat, **82**, nr. 5, mai 1976, p. 233—237.

APE REZIDUALE. POLUARE

Necesarul de energie pentru tratarea apelor reziduale. Sînt descrise rezumativ etapele tratării apelor reziduale din rafinării de petrol şi se prezintă cerinţele de energie, făcîndu-se apel la date concrete, pentru fiecare operaţie din tratarea primară, intermediară, secundară şi terţiară. Se calculează energia totală necesară pentru un sistem complet de tratare, care se cifrează la 4,63 kWh/1000 gallons.

Prather, B. V. şi Young, E. P., Hydr. Proc. 55, nr. 5, mai 1976, p. 88—91.

Oxidarea unui amestec de gaze de eşapament de la automobile cu ajutorul unui catalizator fibros. Poluanţii de la automobile care contribuie la problemele de poluare a aerului urban sînt unele hidrocarburi alifatice, şi aromatice, oxidul de carbon şi oxizii de azot. Folosirea unei convertiri catalitice în sistemul de eşapament contribuie însă la eliminarea acestor poluanţi prin transformarea lor în produse inofensive.

În lucrare s-a studiat în acest scop un catalizator de platină pe suport de fibre de borosilicat, a căror preparare se indică. S-a lucrat într-un reactor umplut ca catalizator, la temperaturi de preîncălzire de 180—560°C şi viteze spaţiale de gaz 2000—7000 h^{-1}; s-au folosit două concentraţii diferite de oxigen. În condiţiile experimentale alese s-au urmărit conversia oxidului de carbon, a etilenei şi a propanului funcţie de viteza spaţială pe oră a gazului. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele realizate folosind catalizatorii clasici: platină pe suport de silice şi platină pe suport de alumină, în aceleaşi condiţii de lucru.

Ele s-au dovedit mai bune atunci cînd dimensiunea medie a porilor din fibre este mai mare şi cînd umplutura de catalizator fibros din reactor este mai compactă.

S-a lucrat în condiţii staţionare şi nestaţionare.

Nicholas, D. M., Shah, Y. T. şi Zlochower, I. A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15, nr. 1 mart. 1976, p. 29—35.

Sulfatul în gazele de eşapament ale automobilelor. Automobilele de fabricaţie recentă sînt echipate cu un sistem catalitic pe bază de metale din grupa platinei, care controlează emisia de CO/HC, dar prezintă dezavantajul potenţial al oxidării bioxidului de sulf la trioxid, conducînd la formare de acid sulfuric, aerosol. Sînt prezentate conceptele sistemelor propuse pentru diminuarea formării de trioxid de sulf, precum şi rezultatele încercărilor în diferite condiţii de funcţionare a motoarelor. Adoptarea unui catalizator activ „pe trei căi" („three way catalyst"), şi anume: $CO \rightarrow CO_2$; $CO + NO \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ şi $HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$, determină ca oxigenul disponibil pentru oxidarea bioxidului de sulf să devină, teoretic, zero.

Cooper, B. J., Shutt şi E. Öser, P., Platinum Metals Rev., 20, nr. 2, apr. 1976, p. 38—45.

DIVERSE

Probleme de inginerie la construcţia de platforme de foraj marin. Platformele de foraj marin sînt construcţii mari de oţel ale căror piese sînt solicitate diferit din punct de vedere dinamic. Aceste diferenţe necesită introducerea unor diverse materiale de construcţii şi detalii constructive.

În articol se discută diferite probleme care se ivesc la construcţia unor platforme de foraj marin, cum ar fi probleme legate de condiţiile mediului înconjurător, probleme de construcţie şi montaj, criterii de dimensionare, alegerea materialelor de construcţie etc.

Schönfeld, H., Erdoel Ergas—Z, 92, nr. 5, mai 1976, p. 144—150.

Cercetarea stabilităţii prin măsurarea impedanţei. Preparatele farmaceutice instabile din punct de vedere galenic îşi modifică în timp şi proprietăţile electrice, ca conductibilitatea electrică şi/sau comportarea dielectrică. Sînt descrise un principiu şi o metodă care permit prevederea stabilităţii unor sisteme de emulsie. Metoda de măsurare se bazează pe folosirea unui titrimetru de frecvenţă înaltă, clasic. Impedanţa probei conţinute într-o celulă de măsurare — condensator se determină prin aplicarea unui cîmp alternativ de frecvenţă înaltă.

Prognozele stabilite au fost comparate cu testele de stabilitate uzuale, ele s-au dovedit corespunzătoare. În plus, metoda propusă dă informaţii mai rapide şi mai obiective, care ar putea fi aplicate şi la alte reformulări farmaceutice.

Birrenbach, G., Pharm. Ind., 38, nr. 5, mai 1976, p. 478—483.

Metoda ultrasonică, un nou procedeu de umplere pentru CO_2. S-au preconizat o serie întreagă de sisteme de umplere a aerosolilor cu CO_2, bazate fie pe scuturare, fie pe injectarea de gaz. În ultimul timp s-a pus la punct metoda ultrasonică, bazată pe formarea unor cavităţi în substanţa activă din distribuitorul de aerosoli, simultan cu saturarea cu gazul CO_2 sau N_2O injectat. Presiunea de saturare a substanţei active cu gazul corespunzător introdus este imediat atinsă.

Tauscher, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 102, nr. 10, iun. 1976, p. 271—273.

Acetosulfam — o nouă substanţă dulce pentru utilizare în cosmeticele de întreţinere a gurii. Substanţele cosmetice utilizate la întreţinerea gurii, ca: sprayuri, pastă de dinţi, roşu de buze, apă de gură etc., trebuie să conţină o substanţă care să le îndulcească gustul. Adaosul de zahăr nu este indicat în produsele care conţin alcool, din cauza solubilităţii reduse a zahărului în alcool, iar zaharoza şi glucoza generează carii ale dinţilor. Dintre noile substanţe cercetate care să nu aibe neajunsurile menţionate, deosebit de indicaţi s-au arătat unii derivaţi ai oxatiazinonei şi, mai ales, sarea de potasiu a 6-metil-3,4-dihidro-1, 2, 3-oxatiazin-4-on-2,2-dioxidului, (acetosulfamul). Produsul este uşor solubil atît în apă cît şi în alcool, are stabilitate mare şi nu prezintă nici un fel de acţiune toxică. Poate fi utilizat atît în cosmetică, cît şi în medicamente.

Lipinski, R.G.W., Lück, E. şi Dany, F.J., Seifen-Öle-Fette-Wachse 102, nr. 9, iun. 1976, p. 243—244.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BNR.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 1 1226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti. România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

CREUSOT-LOIRE

Întreprinderea CREUSOT-LOIRE care fabrică, printre alte echipamente, compresoare și grupuri de răcire cu aer, vă poate furniza diverse subansamble.

GAMA COMPRESOARELOR CREUSOT-LOIRE se compune din :

COMPRESOARE CENTRIFUGE pentru toate gazele netoxice :

- cu racord orizontal pentru debite pînă la 120.000 m^3/h și presiuni pînă la 50 bari
- cu racord vertical pentru debite pînă la 30.000 m^3/h și presiuni pînă la 725 bari

COMPRESOARE ALTERNATIVE ȘI MOTOCOMPRESOARE precum și compresoare pentru conducte de gaze (după licența americană Cooper-Bessemer)

GRUPURI DE RĂCIRE CU AER ȘI CONDENSATOARE CREUSOT-LOIRE pentru industria chimică, rafinării, uleiuri, gaze și producția de energie

- O largă gamă de echipament pentru toate utilizările
- Construcția pînă la o presiune de serviciu de 450 bari
- Echipamente de înaltă calitate, deosebit de rezistente la coroziunea atmosferică datorită țevilor cu aripioare extrudate în aluminiu

APRECIATĂ ÎN LUMEA ÎNTREAGĂ, ÎNTREPRINDEREA CREUSOT-LOIRE EXPORTĂ 75 % DIN PRODUCȚIA SA.

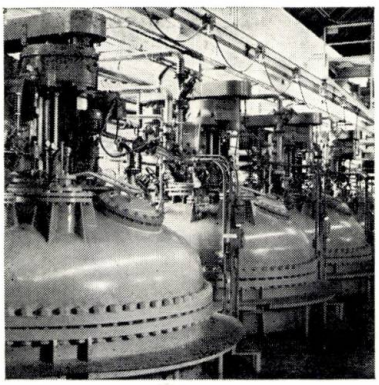
Vom fi prezenți la Expoziția internațională PETROCHIMICA de la București, la Sala Palatului R.S.R. (30 noiembrie—3 decembrie 1976), unde vă vom sta la dispoziție cu informații detaliate.

CREUSOT-LOIRE
Département compresseurs ou aéroréfrigérants
15, rue Pasquier
75383 PARIS CEDEX 08

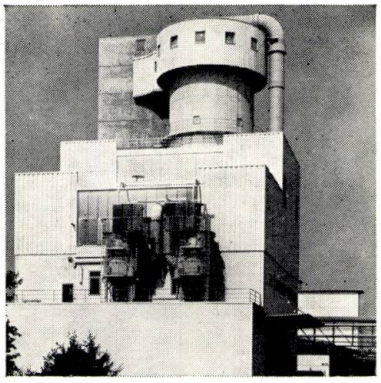
PUBLICOM

WACKER

Din productia noastra



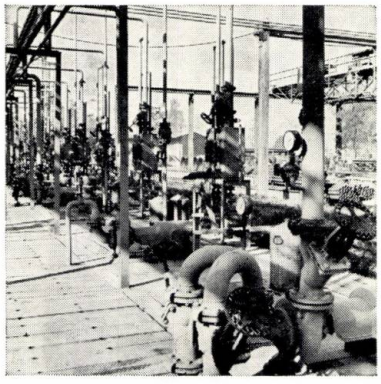
Materiale Sintetice
Policlorură de vinil şi
Copolimerizate (Vinol®)
Poliacetat de vinil – Dispersii, homo-, co-, terpolimere şi cu conţinut de etilenă (vinapas®)
Alcool polivinilic (poliviol®)
Acetat polivinilic (pioloform®)
Polimerizat amestec – acetat de vinil – etilenă (copolimer Wacker VAE),
Polietilenă de joasă presiune, o polietilenă cu densitate înaltă (polietilenă Wacker)



HDK-Wacker
Acid silicic de înaltă dispersie

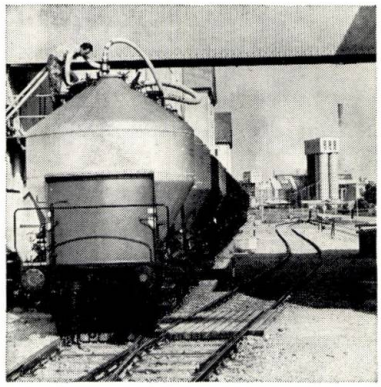
Fibre-MP-Wacker
(Fibre de polimerizat-amestec), un adeziv în formă de fibre

Solvenţi
Acetat de etil, acetat de metil, solvenţi amestec (Drawine®) acetat de butil, alcool butilic, oxalat dibutilic (solvent-O) alcool diacetonic (solvent DA), ester butilic al acidului glicolic, (ester G. B.)



Hidrocarburi clorurate
Tricloretilenă (Wacker-tri),
1, 1, 1 – tricloretan (Wacker 3x1®),
percloretilenă (Wacker-per),
hexaclorbutadienă (tripenă®)

Siliconi
Uleiuri, paste, grăsimi, antispumanţi, impregnanţi, silani funcţionali, mijloace de protecţie a construcţiilor, mijloace de separare, adaosuri de lacuri, mijlocitori de aderenţă, răşini, cauciuc.

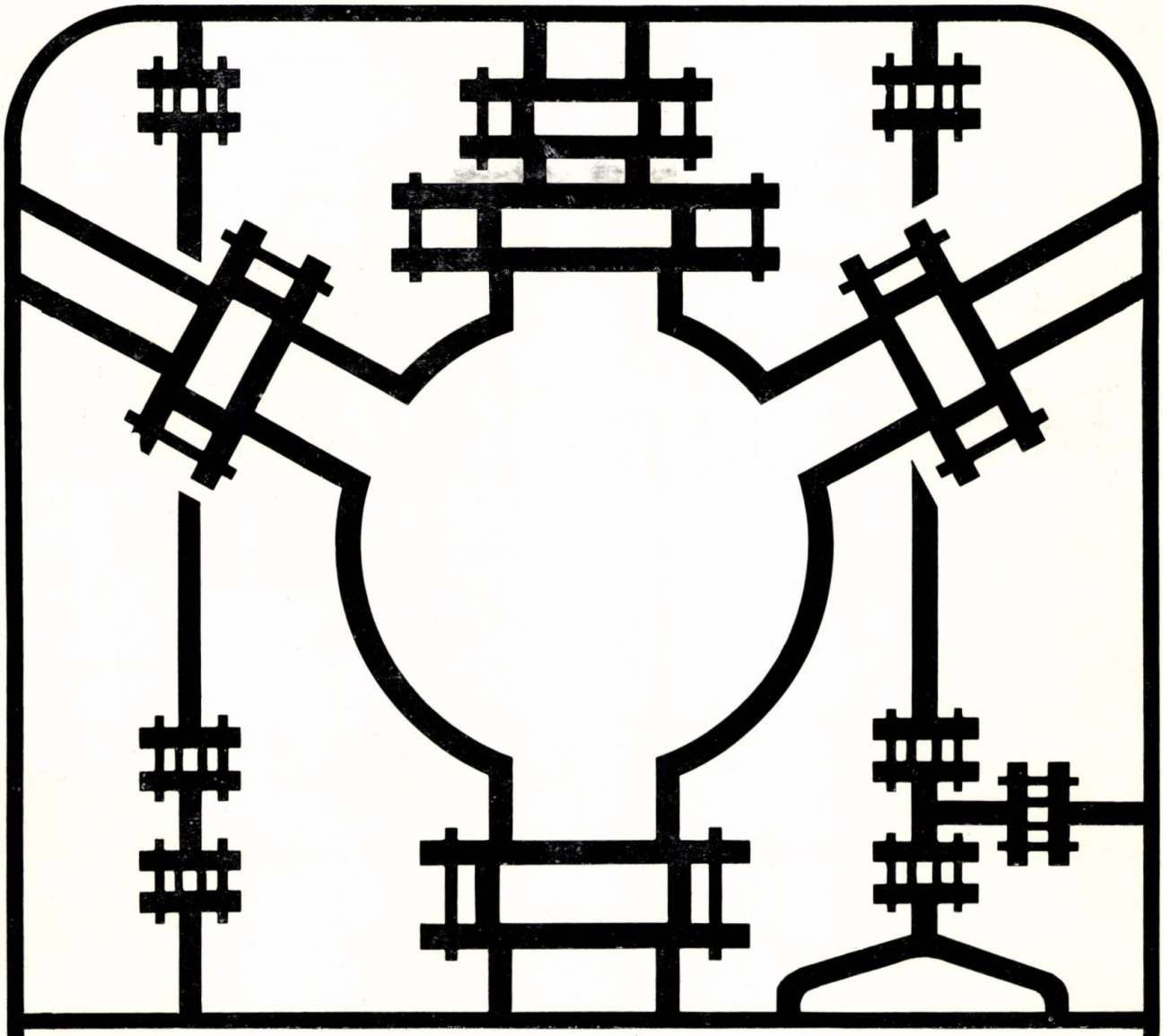


Materiale de bază şi produse intermediare
Aldehidă acetică, etil ester al acidului acetacetic, ester metilic, acetil-acetonă, n-acid capronic, dietil acetat, dimetil ester al acidului dietil malonic, n-eter dibutilic, anhidridă acetică, acetat izopropenilic, sodă caustică, acid acetic, clor-acetaldehidă şi derivaţi, triamidă a acidului hexametilfosforic, acid izo-valerianic, electro-zgură, pulbere de sudură topită

Mijloace de protecţie vegetale
pe bază de: cupru, cupru-sulf, buto-carboximă şi butoxicarboximă

Wacker-Chemie GmbH
8 München 22, Postfach, R.F. Germania

A 1074
PUBLICOM



RASOTHERM®

JENA^er GLAS SCHOTT & GEN. JENA

Calitatea și economicitatea instalațiilor noastre tehnice se bucură de cele mai bune aprecieri.

Însușirile chimice și tehnice deosebite ale sticlei borosilicat RASOTHERM® au fost demonstrate printr-o îndelungată utilizare în industria chimică, farmaceutică, alimentară precum și în domeniul sanitar.

De asemenea, sticla borosilicat RASOTHERM® poate înlocui valoroasele oțeluri speciale și diferite metale neferoase.

Firma noastră proiectează, livrează și montează instalații tehnice cu marca RASOTHERM® pentru aproape toate procedeele tehnice de profil cît și pentru producția continuă de serie mare.

VEB JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN. JENA

Glas Keramik

Glas Keramik

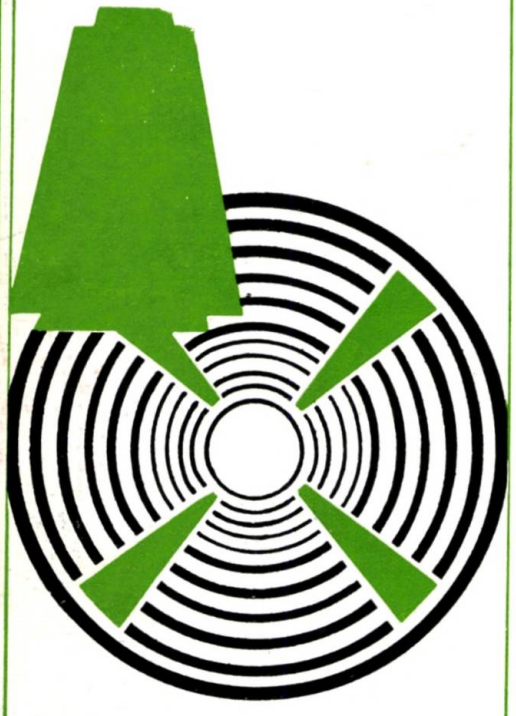
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik · DDR - 108 Berlin

PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

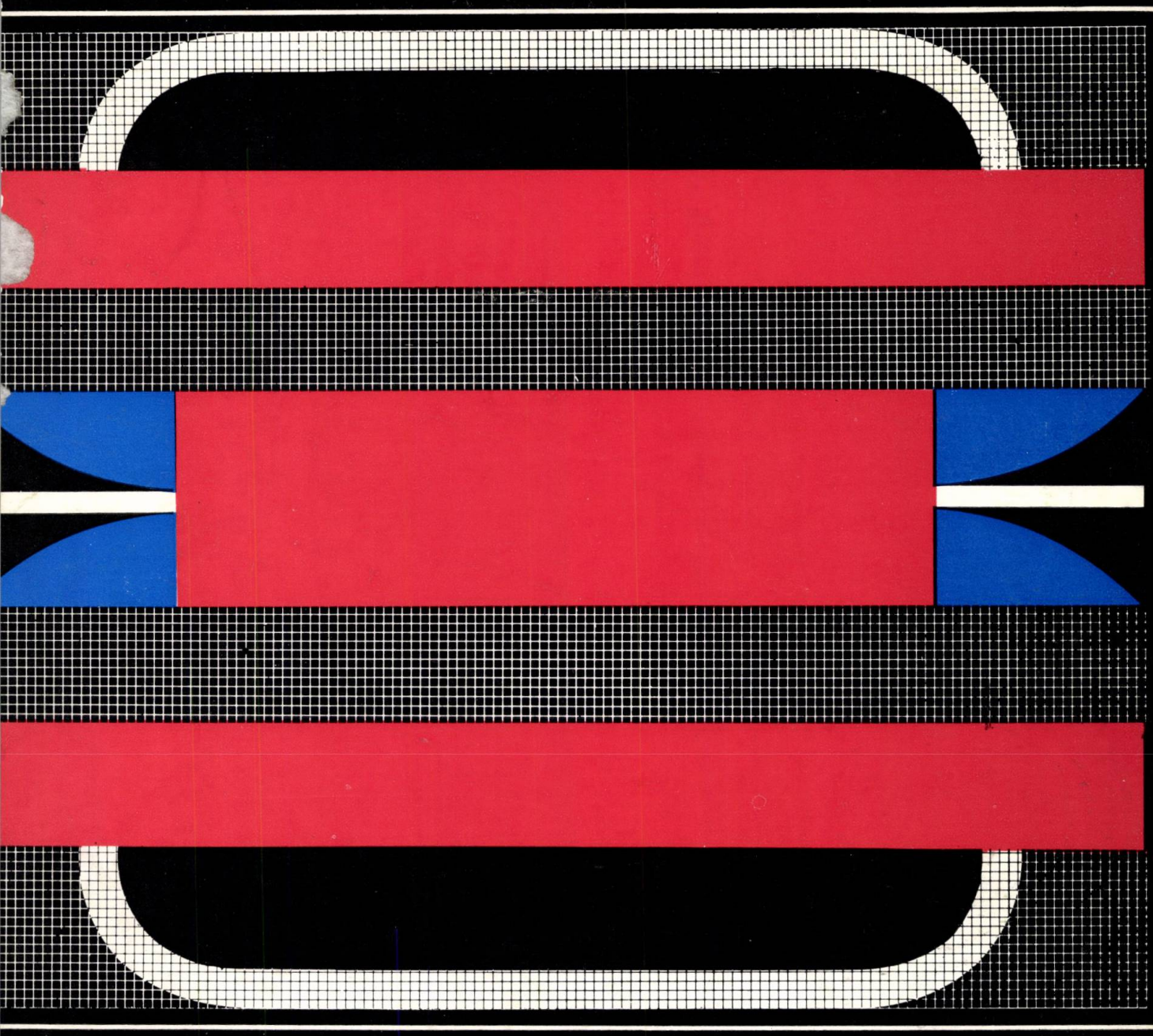
BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

by its Advertising and Publicity Department, organizes all over the country, on behalf of foreign firms, symposia, conferences and technical weeks, press conferences, meetings of Romanian specialists with foreign firms' representatives, specialist firm and branch exhibitions, exhibitions with multi-national participation for the documentation of the Romanian importers, fashion shows, technical demonstrations in plants and factories, Direct-Mail drives, road and street billposting, releases of films, various tastings, publicity by means of press, radio, TV and cinema, cocktails and publicity receptions, translations, multiplications and various types of printed materials.

publicom

BUCHAREST—ROMANIA; 22, Nicolae Bălcescu Blvd., sector 1, Telex 11374 CAMROM, Cables: PUBLICOM—Bucharest. Telephone: 14.75.35 P.O.B.: 875.



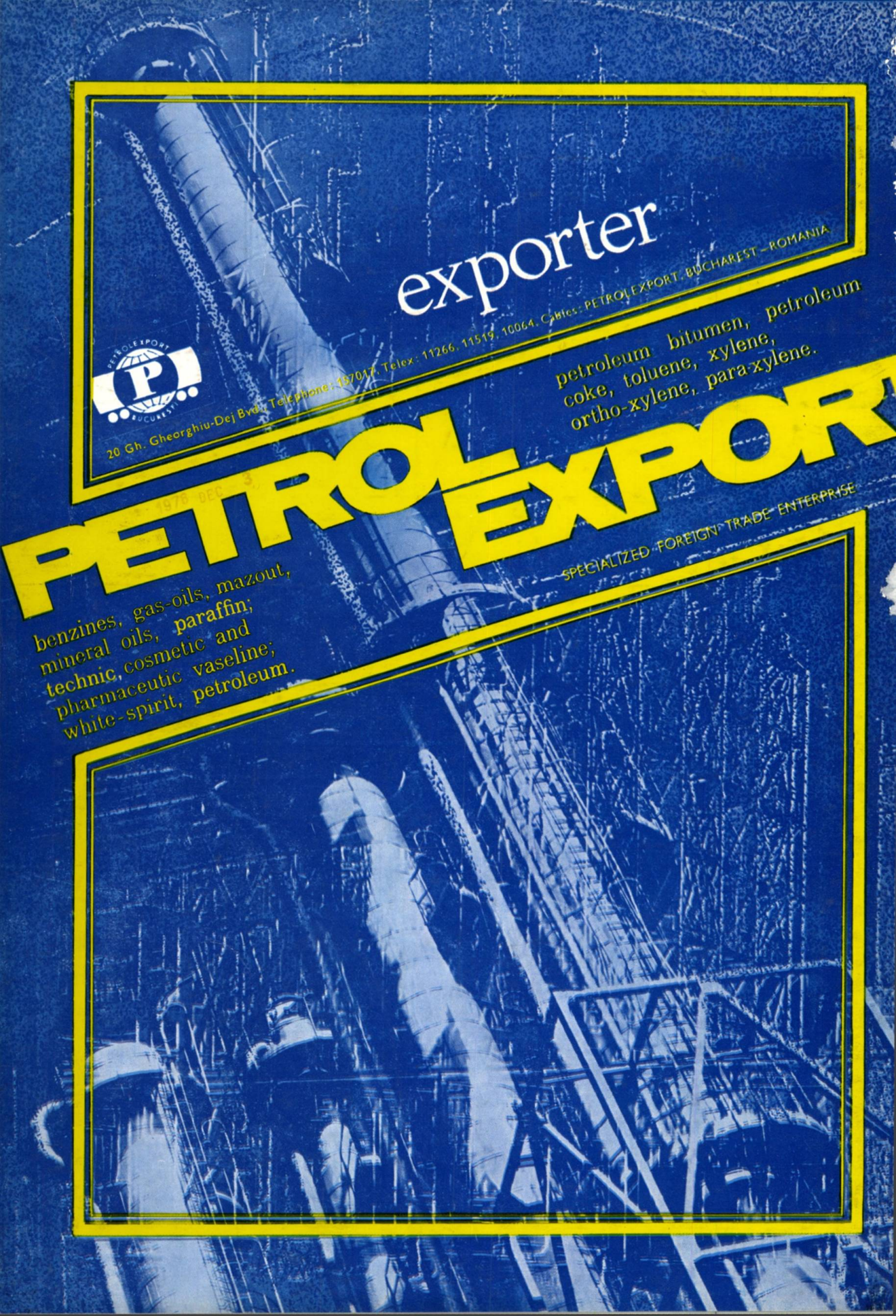
DANUBIANA

Exports:

Tyres and tubes for passenger cars, agricultural machines, tractors and lorries: technical
ber articles, articles processed from plastics,
.C. granules, etc.
thetic fibres and yarns (polyacrylic, poly-
dic, polyesteric, polypropylenic), caprolactam, adipic acid.
Chemical fertilizers (ammonium nitrate, urea, limestone, complex fertilizers), solvents (methanol, butanol), polyvinyl acetate, aniline oil, trisodium phosphate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, catalysts for the ammonia industry, etc.

CIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
A, Spl. Independenței, Telephone: 495060
x: 11489, 11748, 11842 DANAZ — R
B.: 3250, Cables: DANAZ — R

BUCHAREST ★ ROMANIA


exporter
PETROLEXPORT BUCUREST
20 Gh. Gheorghiu-Dej Bvd. Telephone: 197017. Telex: 11266, 11519, 10064. Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST – ROMANIA
petroleum bitumen, petroleum coke, toluene, xylene, ortho-xylene, para-xylene.
PETROLEXPORT
SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
benzines, gas-oils, mazout, mineral oils, paraffin; technic, cosmetic and pharmaceutic vaseline; white-spirit, petroleum.

L 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

noiembrie 1976
11
vol. 27 * pag. 925-1016

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

Centrala industrială de prelucrare cauciuc și mase plastice

Întreprinderea de prelucrare mase plastice • Buzău

Str. Transilvaniei nr.

produce și livrează:

- CĂRBUNE ACTIV VEGETAL pulbere și granulat cu utilizări în industria alimentară, chimico-farmaceutică, petrolieră etc., precum și pentru decolorări, dezodorizări, purificări, reţineri selective de gaze sau urme de ulei, epurări de ape reziduale

- ELEMENŢI FILTRANŢI ŞI FILTRE DE AER, ULEI ŞI COMBUSTIBIL pentru autovehicule — inclusiv autoturisme —, instalaţii, agregate etc.

- GRANULE P.V.C. ELECTROIZOLANTE pentru tălpi de încălţăminte, tapete etc.

- BENZI DIN POLIPROPILENĂ — înlocuitori de benzi metalice pentru balotare

- AMBALAJE DIN POLIETILENĂ cu şi fără imprimare: pungi, saci, sacoşe, huse etc.

- AMBALAJE DIN POLISTIREN: pahare, caserole, tăviţe etc.

- PRODUSE DIN POLIETILENĂ SINTERIZATĂ: recipienţi, paleţi simpli şi dublu activi, containere şi navete paletizabile, bărci de agrement, vase deschise, cuve pentru electroliză şi stocarea substanţelor chimice etc.

- PRODUSE DIN MATERIALE P
TICE INJECTATE

- MATERIALE PENTRU PROTE
CĂILOR RESPIRATORII

- ŢEVI DE PRESIUNE cu diametrul
la 250 mm

- GRANULE DE POLIETILENĂ RI
PERATĂ

La cererea dumneavoastră, Întreprinderea de prelucrare mase plastice Buzău poate executa şi alte produse noi, cu tehnologiile din profil, inclusiv SDV necesare.

REÎNNOIȚI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1977

LA PUBLICAȚIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiștilor din sectorul cercetării cît și celor care lucrează nemijlocit în producție, revistele noastre, singurele publicații de acest gen din țară, vor publica pe mai departe studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje precum și o gamă bogată și diversă de informații referitoare la evoluția chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacția, București, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

noiembrie 1976
11
vol. 27 • pag. 925–1016

* * *

Vizita tovarăşilor Nicolae Ceauşescu şi Todor Jivkov la Combinatul de îngrăşăminte chimice Tîrgu-Mureş

* * *

Vizita de lucru o tovarăşului Nicolae Ceauşescu în zona industrială a Zalăului – pe amplasamentele viitoarelor obiective ale chimiei şi metalurgiei 925

N. BÂRBULESCU, E. POPA şi D. ZENIDE

Derivaţi ai cumilfenolului. I. Obţinerea unor carbonaţi ai cumilfenolului 926

A. BODOR, R. SCHWARTZ şi D. BREAZU

Steroizi. III. Oxidarea Oppenauer cu oxid de aluminiu 929

R. VÎLCEANU şi I. NEDA

Prepararea şi comportarea în reacţii a diamidelor esterilor N,N′-diaril-β-cloretilfosforici 933

I. V. NICOLESCU, E. ANGELESCU şi A. USCATU-MORARIU

Activitatea catalizatorilor oxidici staniu – stibiu în reacţia de dehidrogenare oxidativă a butenelor la butadienă 937

I. ONACA, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC şi I. SOLACOLU

Activarea cu metale de tranziţie a unor electrozi de gaz din nichel 941

L. ONICIU şi M. OLARU

Pilă de combustie amalgam de sodiu-oxigen, destinată recuperării parţiale a energiei electrice cheltuite pentru electroliza saramurii în celule cu catod de mercur 945

D. TALOI

Termodinamica sistemului Fe—FeS 951

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

Modelarea fenomenelor de mişcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacţiune. II. Ecuaţii de mişcare specifice stratului fluidizat 955

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, GH. SUFARU şi A. MURGU

Modelarea matematică a bilanţurilor de energie electrică 959

M. MUNTEANU

Dinamica sitelor pendulare. II. Generator cu doi volanţi cu mase neechilibrate ce se rotesc în acelaşi sens 963

GH. IORDACHE şi R. I. IATAN

Determinarea turaţiei relative a melcului unei centrifuge cu descărcarea prin melc 971

P. C. MĂRCUŢĂ şi W. MATEESCU

Sistem pentru obţinerea în mod continuu a unor amestecuri-etalon de aer–bioxid de sulf. 975

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. SCHIAU şi I. GONCIULEA

Studiul spectral în IR al absorbţiei unor lichide în filme de polietilenă 979

V. NISTREANU

Studiul spectrofotometric al reacţiei Be(II) cu sarea de sodiu a acidului difenil-3,3′-metoxi-4-azosalicilic-4′-azocromotropic 983

S. D. POPESCU

Determinarea polarografică a ionului UO_2^{2+} 986

L. KÉKEDY, M. ŞERBAN şi D. FABIAN

Determinarea cantitativă a bromurii de N-butil-scopolamoniu 989

SCURTE COMUNICĂRI

M. BĂLAN, E. DACIN şi M. MANEA

Aparat de laborator pentru tratarea apelor reziduale prin coagulare-flotaţie 993

GH. BALICA şi E. DEACONECI

Contribuţii la identificarea prin cromatografie pe hîrtie a unor sulfonamide heterociclice (neoxazol, sulfametin). 994

C. LITEANU, G. IANCU şi H. NAŞCU

Determinarea cantitativă a mono-şi dietanolaminei în prezenţa trietanolaminei prin cromatografie pe strat subţire. 995

• **Perfecţionare profesională – Metode rapide de calcul în fracţionarea amestecurilor multicomponente 997 • Noutăţi pe meridiane 1001 • Din ţările socialiste 1007 • Documentare 1008 • Recenzii 950, 962, 970 • Brevete 932, 936, 969, 974**

COPERTA: Combinatul de fibre sintetice Iaşi—Aspect interior

CONTENTS

* * *

Comrades Nicolae Ceaușescu and Todor Shivkov Visiting the Chemical Fertilizer Aggregate Works of Tîrgu Mureș

* * *

The Workvisit of Comrade Nicolae Ceaușescu to Zalău Industrialzone on the Sites of the Future Chemical and Metallurgical Units 925

N. BĂRBULESCU, E. POPA, D. ZENIDE

Derivates of Cumilphenol. I. The Obtention of Some Carbonates of Cumilphenol. 926

A. BODOR, R. SCHWARTZ, D. BREAZU

Steroides. III. Oppenauer Oxidation with Aluminium Oxide. 929

R. VÎLCEANU, I. NEDA

The Preparation and Behaviour in Reactions of the Diamides of the N,N′-Diaryl-β-Chlorethylphosphoric Esters 933

I. V. NICOLESCU, E. ANGELESCU, A. USCATU-MORARIU

The Activity of the Oxidic Tin-Antimony Catalysts in the Oxidating Dehydrogenation Reaction of Butenes to Butadiene 937

I. ONACA, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. SOLACOLU

The Activation with Transition Metals of Some Nickel Gas Electrodes 941

L. ONICIU, M. OLARU

Sodium Amalgam-Oxygen Fuel Cell Made for Recovering Part of the Electric Energy Consumed for the Electrolysis of NaCl in Mercury Cathode Cells 945

D. TALOI

The Thermodynamics of the Fe—FeS System 951

M. FILIPESCU-TECULESCU

The Modelling of Movement Phenomena in Fluidified Layer of the Basis of the Mechanics of Continuous Media in Interaction. II. Movement Equations Specific to the Fluidified Layer 955

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, GH. SUFARU, A. MURGU

The Mathematical Modelling of Electric Energa Balances 959

M. MUNTEANU

Dynamics of Swinging sieves. II. Generator with two Flywheels with Unequilibrated Masses totating in the Same Direction. 963

GH. IORDACHE, R. I. IATAN

Determining the Relative Number of Revolutions of a Worm in a Centrifuge with the Discharge through the Worm 971

P. C. MĂRCUȚĂ, W. MATEESCU

A System for the Continuous Obtention of Standard Mixtures of Air and Sulphur Dioxide 975

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUȘ, R. SCHIAU, I. GONCIULEA

Infrared Spectral Study of Liquid Absorption in Polyethylene Sheet 979

V. NISTREANU

A Spectrophotometric Study of the Reaction of Be (II) with the Sodium Salt of the Diphenyl-3,3′-Metoxi-4-Azosalicylic-4′-Azochromotropic Acid 983

S. D. POPESCU

The Polarographic Determination of the UO_2^{2+} Ion 986

L. KÉKEDY, M. SERBAN, D. FABIAN

The Quantitative Determination of the N-Butylscopolammonium Bromide 989

BRIEF REPORTS

M. BĂLAN, E. DACIN, M. MANEA

A Laboratory Apparatus for the Treatment of Residual Wates by Coagulation-Flotation 993

GH. BALICA, E. DEACONECI

Contribution to the Identification by Paper Chromatography of Some Heterocyclical Sulphonamides (Sulphametin Neoxazol) 994

C. LITEANU, G. IANCU, H. NAȘCU

The Quantitative Determination of Mono and Diethanolamine in the Presence of Triethanolamine by Thin-Layer Chromatography 995

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, ROMÂNIA București C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение товарищами Николае Чаушеску и Тодор Живков комбината химических удобрений в Тыргу-Муреше.

* * *

Посещение товарищем Николае Чаушеску промышленного района Залэу, мест будущих химических и металлургических предприятий. 925

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Е. ПОПА, Д. ЗЕНИДЕ

Производные кумилфенола. I. Получение карбонатов кумилфенола. 926

А. БОДОР, Р. ШВАРЦ, Д. БРЯЗУ

Стероиды. III. Окисление Оппенауера при помощи глинозёма. 929

Р. ВЫЛЧЕАНУ, И. НЕДА

Приготовление и поведение в реакциях диамидов N, N′-диарил-β-фосфорнохлорэтиловых эфиров. 933

И. В. НИКОЛЕСКУ, Е. АНЖЕЛЕСКУ, А. УСКАТУ-МОРАРИУ

Активность катализаторов окисления олово — сурьма в окислительной реакции дегидратации бутенов в бутадиен. 937

И. ОНАКА, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. СОЛАКОЛУ

Активация газовых электродов из никеля, используя транзитные металлы. 941

Л. ОНИЧУ, М. ОЛАРУ

Топливный элемент амальгама натрий-кислород для частичной рекуперации электрической энергии, израсходованной при электролизе рассола в ячейках с ртутным катодом. 945

Д. ТАЛОЙ

Термодинамика системы Fe—FeS 951

М. ФИЛИПЕСКУ-ЦЕКУЛЕСКУ

Моделирование явлений движения в флуидном слое на основе механики постоянных сред, находящихся во взаимодействии. II. Уравнение движения специфическое флуидному слою. 955

З. МУРГУ, Е. ТВАРДОКЛИБ, Г. СУФАРУ, А. МУРГУ

Математическое моделирование электроэнергетических балансов. 959

М. МУНТЕАНУ

Динамика качающихся грохотов. II. Генератор с двумя маховиками с неуравновешенной массой вращающихся в одинаковом направлении. 963

Г. ИОРДАКЕ, Р. И. ЯТАН

Определение условного оборота червяка центрифуги, разгружающейся посредством червяка 971

Р. К. МЭРКУЦЭ, В. МАТЕЕСКУ

Система непрерывного получения эталонной смеси воздух — двуокись серы. 975

С. БЭДИЛЕСКУ, В. ТЭЛПУШ, Р. СКИАУ, И. ГОНЧУЛЯ

Спектрическое изучение с инфракрасными лучами абсорбционной способности некоторых жидкостей в полиэтиленовых пленках. 979

В. НИСТРЕЯНУ

Спектрофотометрическое изучение реакции Be (II) с натриевой соли дифенил-3,3′-метокси-4-азокремневой -4′-азохромотропической кислоты. 983

С. Д. ПОПЕСКУ

Полярографическое определение иона UO_2^{2+}. 986

Л. КЕКЕДИ, М. ШЕРБАН, Д. ФАБИАН

Количественное определение бромид N-бутилскополамония. 989

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. БЭЛАН, Е. ДАЧИН, М. МАНЕА

Лабораторный аппарат для обработки сточных вод при помощи коагулирования-флотации. 993

Г. БАЛИКА, Е. ДЕАКОНЕЧ

Установление с помощью хроматографии на бумаге некоторых гетероциклических сульфонамидов (неоксазол, сульфаметин) 994

К. ЛИТЕЯНУ, Г. ЯНКУ Х. НАШКУ

Количественное определение моно- и диэтаноламина в присутствии триэтаноламина посредством хроматографии на тонком слое. 995

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, ROMÂNIA București, C.P. 2010

INHALT

* * *

Arbeitsbesuch der Genossen Nicolae Ceauşescu und Todor Shiwkoff beim Kunstdüngerkombinat Tîrgu-Mureş

* * *

Arbeitsbesuch des Genossen Nicolae Ceauşescu in der Industriezone von Zalău bei den Standorten der künftigen Objekte der Chemie und Metalurgie 925

N. BĂRBULESCU, E. POPA, D. ZENIDE

Derivate des Kumilphenols. I. Gewinnung einiger Karbonate des Kumilphenols 926

A. BODOR, R. SCHWARTZ, D. BREAZU

Steroide. III. Oppenauer-Oxydation mit Aluminiumoxyd 929

R. VÎLCEANU, I. NEDA

Bereitung und Reaktionsverhalten der Diamide der N,N′-Diaryl-β-Chlorätylphosphor-Ester 933

I. V. NICOLESCU, E. ANGELESCU, A. USCATU-MORARIU

Tätigkeit der oxydischen Katalysatoren Zinn-Antimon in der oxydativen Enthydrogenierungsreaktion der Butene zu Butadien 937

I. ONACA, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. SOLACOLU

Aktivierung einiger Gaselektroden aus Nickel mit Übergangsmetallen 941

L. ONICIU, M. OLARU

Verbrennungszelle aus Natrium-Sauerstoff-Amalgam, für die teilweise Rückgewinnung der verbrauchten Elektroenergie bei der Salzlösungselektrolyse in Zellen mit Quecksilberkatode 945

D. TALOI

Thermodinamik der systems Fe-FeS 951

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

Modellierung der Bewegungserscheinungen in der Wirbelschicht aufgrund der Mechanik kontinuierlicher, in Wechselwirkung befindlichen Medien. II. Für die Wirbelschicht spezifische Bewegungsgleichungen 955

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, GH. SUFARU, A. MURGU

Mathematische Modellierung der Elektroenergiebilanzen 959

M. MUNTEANU

Dynamik der Pendelsiebe. II. Schwingungsgeber mit zwei nichtausgewuchteten Schwungrädern, die ,n gleicher Richtung rotieren. 963

GH. IORDACHE, R. I. IATAN

Bestimmung der relativen Drehzahl der Schnecke einer Zentrifuge mit Schneckenentladung 971

P. C. MĂRCUŢĂ, W. MATEESCU

System zur kontinuierlichen Gewinnung einiger Mustergemische Wasser-Schwefeldioyd 975

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. SCHIAU, I. GONCIULEA

Spektraluntersuchung in Infrarot der Absorbtion einiger Flüssigkeiten in Polyäthylenfilmen 979

V. NISTREANU

Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion Be(II) mit Natriumsalz der Diphenil-3,3′-Methoxy-4-Azosalicil-4′-Azochromotropin-Säure 983

S. D. POPESCU

Polarographische Bestimmung des Ions UO_2^{2+} 986

L. KÉKEDY, M. SERBAN, D. FABIAN

Quantitative Bestimmung des N-Butylscopolammoniumbromids 989

KURZREFERATE

M. BĂLAN, E. DACIN, M. MANEA

Laborapparat für die Abwasseraufbereitung durch Ausflockung und Aufschwemmung 993

GH. BALICA, E. DEACONECI

Beiträge zur Bestimmung einiger heterocyklischen Sulfonamide (Neoxazol, Sulfametin) durch Papierchromatographie 994

C. LITEANU, G. IANCU, H. NAŞCU

Quantitative Bestimmung des Mono-und Diäthanolamins in Gegenwart des Triäthanolamins durch Dünnschichtchromatographie 995

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, ROMANIA Bucuresti, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

La visite des camarades Nicolae Ceauşescu et Todor Jivkov au combinat d'engrais de Tîrgu-Mureş

* * *

La visite du travail du camarade Nicolae Ceauşescu dans la zone industrielle Zalău sur les emplacements des futures entreprises chimiques et metallurgiques. 925

N. BĂRBULESCU, E. POPA, D. ZENIDE

Dérivés du cumilphénol. I. Obtention de certains carbonés du cumilphénol 926

A. BODOR, R. SCHWARTZ, D. BREAZU

Stéroïdes. III. L'oxidation Oppenauer avec de l'oxide d'aluminium 929

R. VÎLCEANU, I. NEDA

La préparation et le comportement dans les réactions des diamides des esters N,N′-diaryl-β-chloréthylphosphoriques 933

I. V. NICOLESCU, E. ANGELESCU, A. USCATU-MORARIU

L'activité des catalyseurs oxydiques étain-antimoine dans la réaction de déhydrogénation oxydative des butènes à la butadiène 937

I. ONACA, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. SOLACOLU

L'activation aux métaux de transition de certains électrodes de gaz en nickel 941

L. ONICIU, M. OLARU

Pile de combustion amalgame de sodium-oxygène destinée à la récupération partielle de l'énergie électrique dépensée pour l'électrolyse de la saumure dans les cellules à cathode de mercure 945

D. TALOI

La thermodynamique du système Fe—FeS 951

M. FILIPESCU-TECULESCU

Le modelage des phénomènes de mouvement en couche fluidifiée sur la base de la mécanique des milieux continus en interaction. II. Equations de mouvement spécifiques de la couche fluidifiée 955

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, GH. SUFARU, A. MURGU

Le modelage mathématique des bilans d'énergie électrique 959

M. MUNTEANU

Dynamique des taims pendulaires. II. Générateur à deux volants à masses nonéquilibrées tournant dans le même sens. 963

GH. IORDACHE, R. I. IATAN

Détermination du nombre de tours relatif de la vis sans fin d'une centrifuge à décharge par la vis 971

P. C. MĂRCUŢĂ, W. MATEESCU

Système pour l'obtention continue de certains mélanges étalon d'air-bioxyde de soufre 975

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. ŞCHIAU, I. GONCIULEA

Etude spectrale en IR de l'absorption de certains liquides dans des films de polyéthylène 979

V. NISTREANU

Etude spectrophotométrique de la réaction du Be (II) avec le sel de sodium de l'acide diphényl-3,3′-metoxy-4-azosalicylique-4′-azochromotropique 983

S. D. POPESCU

La détermination polarographique de l'ion UO_2^{2+} 986

L. KÉKEDY, M. SERBAN, D. FABIAN

Détermination quantitative du bromure de N-butylscopolamonium 989

BREVES COMMUNICATIONS

M. BĂLAN, E. DACIN, M. MANEA

Appareil de laboratoire pour le traitement des eaux résiduelles par coagulation-flottation 993

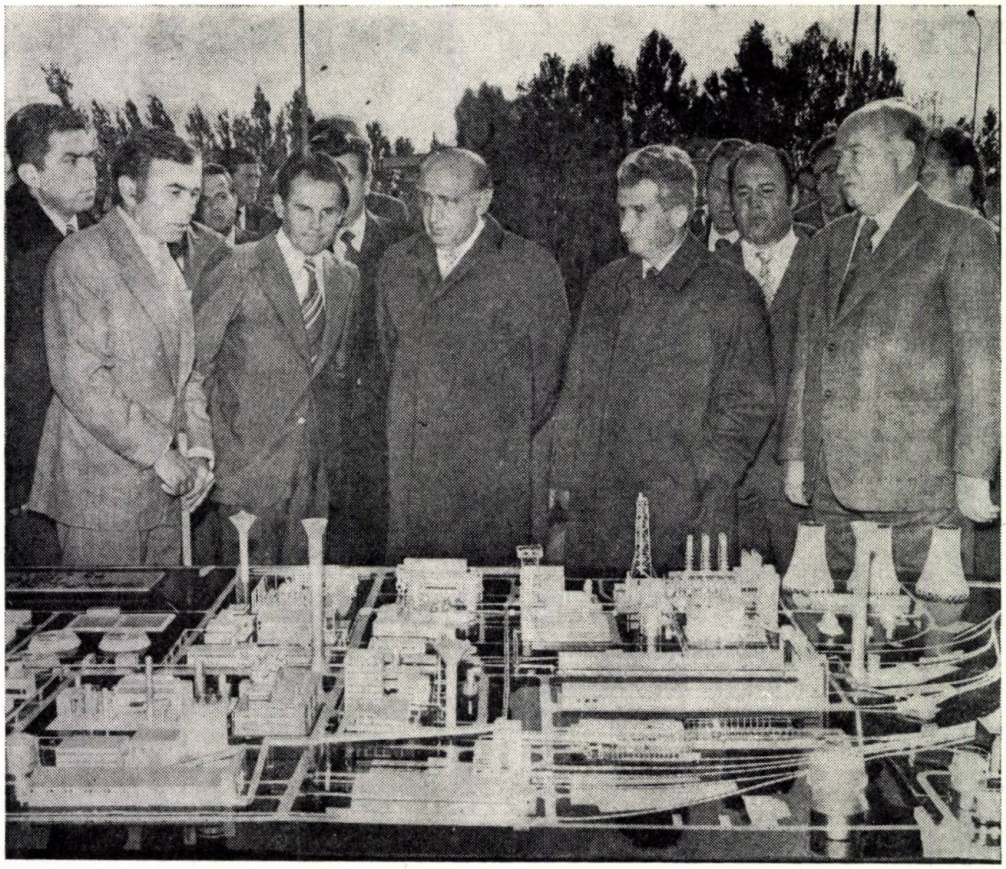
GH. BALICA, E. DEACONECI

Contributions à l'identification par chromatographie sur papier de certaines sulfonamides hétérocycliques (néoxazol sulfamétine) 994

C. LITEANU, G, IANCU, H. NAŞCU

La détermination quantitative de la mono-et diéthanolamine en présence de la triéthanolamine par chromatographie sur couche mince 995

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, 139 ROMANIA Bucureşti, C.P. 2010



Vizita tovarășilor Nicolae Ceaușescu și Todor Jivkov la Combinatul de îngrășăminte chimice—Tîrgu-Mureș

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, și tovarășul Todor Jivkov, prim-secretar al Comitetului Central al Partidului Comunist Bulgar, președintele Consiliului de Stat al Republicii Populare Bulgaria, au făcut o vizită, la 4 octombrie 1976, în municipiul Tîrgu-Mureș.

Împreună cu conducătorii de partid și de stat ai României și Bulgariei, s-au aflat tovarășii Ilie Verdeț, Iosif Banc, Teodor Coman, Vasile Patilineț.

Printre obiectivele vizitate s-a numărat și combinatul „Azomureș", important obiectiv al industriei chimice românești. La intrarea în întreprindere, tovarășii Nicolae Ceaușescu și Todor Jivkov au fost întîmpinați de Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, de Dorel Popa, directorul combinatului. În fața machetei ce reprezintă cea mai puternică unitate industrială din această zonă a țării s-a prezentat evoluția, stadiul atins și perspectivele de dezvoltare ale acestui mare furnizor de îngrășăminte chimice pentru agricultura noastră socialistă. Arătînd că muncitorii marii unități mureșene se simt deosebit de onorați de această vizită, gazdele au subliniat că, în cei nouă ani care au trecut din momentul în care colectivul de aici a mai avut cinstea de a-l primi ca oaspete pe tovarășul Todor Jivkov, întreprinderea și-a schimbat înfățișarea, producția ei sporind, de atunci, de cîteva ori. S-a relevat, de asemenea, că și în cincinalul actual au fost alocate importante fonduri de investiții pentru extinderea combinatului.

Acest fapt va permite sporirea substanțială a producției de îngrășăminte chimice condiționate pe bază de azot, de la 6000 tone/zi cît reprezintă nivelul ei actual, la 9000 de tone/zi.

Tovarășii Nicolae Ceaușescu și Todor Jivkov, persoanele oficiale care i-au însoțit au fost invitați să viziteze unitatea de producție „Amoniac III". Este una dintre fabricile reprezentative ale combinatului. Caracteristicile ei asigură o mare eficiență în exploatare. Instalația, amplasată în aer liber, este realizată într-o structură compactă, lucrează cu un consum de energie redus și cu productivitate înaltă, situîndu-se, prin performanțele sale, în rîndul celor mai moderne fabrici de acest gen, inclusiv pe plan mondial.

Preocuparea constantă a întregului colectiv, au arătat gazdele, a fost aceea de a transpune în practică sarcinile și indicațiile secretarului general al partidului, care a venit în repetate rînduri la fața locului, a analizat împreună cu muncitorii și specialiștii problemele de investiții, de producție, indicînd să fie luate măsuri eficiente pentru diversificarea producției de îngrășăminte, pentru sporirea productivității muncii, valorificarea superioară a materiei prime, utilizarea judicioasă a terenurilor destinate noilor investiții. Aplicarea și respectarea cu scrupulozitate a acestor

indicații și sarcini au permis sporirea eficienței întregii activități a combinatului.

În condițiile actualelor perspective de dezvoltare a combinatului, secretarul general al partidului a atras atenția conducerii întreprinderii ca și noile obiective de investiții să fie realizate respectîndu-se cu strictețe criteriile de eficiență. Cu o atenție specială trebuie urmărită aplicarea sarcinilor trasate la recenta consfătuire de lucru cu proiectanții, menite să determine, prin soluții corespunzătoare, reducerea consumului de fier-beton, ieftinirea construcțiilor, sporirea economicității și a gradului lor de utilitate.

Tovarășul Todor Jivkov s-a interesat de modul în care colectivul de la „Azomureș" acționează pentru sporirea productivității muncii, de soluțiile preconizate pentru folosirea mai judicioasă a fondurilor de investiții. Gazdele au arătat că evitarea construcțiilor grele, amplasarea în aer liber a instalațiilor și dirijarea cu precădere a fondurilor spre achiziționarea de utilaje sînt principalii factori prin care se urmăresc o eficiență sporită, înfăptuirea în bune condiții a sarcinilor trasate de conducerea partidului.

Tovarășii Nicolae Ceaușescu și Todor Jivkov au urat la plecare, chimiștilor mureșeni, noi succese în activitatea lor atît de importantă în cadrul măsurilor generale de realizare a unei agriculturi moderne, intensive.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu în zona industrială a Zalăului — pe amplasamentele viitoarelor obiective ale chimiei și metalurgiei

În cadrul vizitelor de lucru consacrate examinării directe, la fața locului, a rezultatelor obținute în îndeplinirea prevederilor primului an al cincinalului revoluției tehnico-științifice, a modului cum sînt transpuse în viață hotărîrile partidului, Programul elaborat de Congresul al XI-lea de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul patriei noastre, secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, s-a aflat la 21 octombrie 1976 în mijlocul oamenilor muncii din județele Alba și Sălaj.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășii Ilie Verdeț, membru al Comitetului Politic Executiv, secretar al C.C. al P.C.R., Nicolae Giosan, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., președintele Marii Adunări Naționale.

Locuitorii de pe aceste meleaguri — români, maghiari, germani — și-au manifestat atașamentul profund față de partid, dragostea fierbinte și stima pentru secretarul general al partidului.

În întreprinderile și pe șantierele vizitate, tovarășul Nicolae Ceaușescu a analizat, împreună cu muncitorii, activiștii de partid și de stat, cadre de conducere din întreprinderi, perspectivele deschise de actualul cincinal dezvoltării multilaterale a celor două județe.

În zona industrială a Zalăului, unde vor fi amplasate cîteva din viitoarele obiective industriale ale actualului cincinal, secretarul general al partidului a fost întîmpinat de Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, Ioan Avram, ministrul industriei construcțiilor de mașini, de membri ai conducerii unor ministere economice, reprezentanți ai organelor locale.

Cîteva din principalele obiective care vor contribui la creșterea în actualul cincinal a producției industriale din județul Sălaj de peste 5 ori — Fabrica de anvelope, Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice, Întreprinderea de țevi fără sudură și Centrala electrică de termoficare — au fost prezentate de gazde în fața unor schițe. Prin edificarea acestor unități, industria județului Sălaj se va îmbogăți cu noi ramuri — chimia și metalurgia.

Apreciind rezultatele obținute de proiectanți și constructori pe linia reducerii costurilor investițiilor, adoptării unor soluții economicoase, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că este necesar să fie căutate și să se aplice noi măsuri de reducere a ponderii lucrărilor de construcții — montaj.

La capătul vizitei în județul Sălaj, locuitorii Zalăului au exprimat entuziast prețuirea și dragostea lor față de partid și secretarul său general. În aclamații și urale, cetățenii orașului au afirmat din nou hotărîrea lor fermă de a face totul pentru traducerea exemplară în viață a politicii partidului, îndreptată spre creșterea neîntreruptă a bunăstării poporului și prosperitatea patriei.

NICOLAE BĂRBULESCU
ELENA POPA
DINU ZENIDE

Derivați ai cumilfenolului

I. Obținerea unor carbonați ai cumilfenolului

D.C. 547.562.1 : 547.284.3

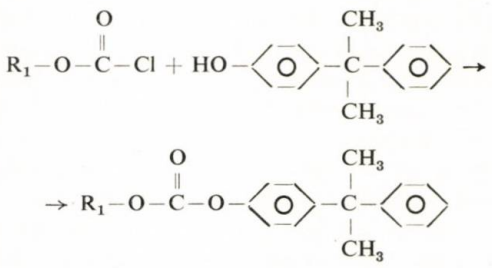
The obtention was studied of some chloroformiates of the C_1-C_{12} alcohols, namely their action on *p*-α-cumilphenol [2-phenyl-2-(4-oxy)-phyenlpropane] in order to widen the possible uses of this product which can be separated from residues obtained from the fabrication of phenol and acetone by cumen methods. The mixed carbonate of *p*-α-cumilphenol has also been prepared.

Prin acțiunea fosgenului asupra alcoolilor, la temperatura camerei sau la temperaturi scăzute, rezultă, cu randamente bune, cloroformiați (denumiți și clorocarbonați), substanțe care au caracter de cloruri acide:

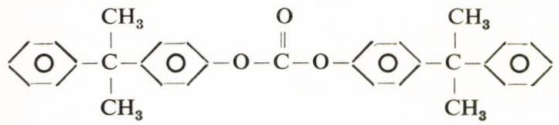
$$R_1-OH + COCl_2 \rightarrow R_1-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl$$

Sinteza și proprietățile chimice ale acestor substanțe au constituit obiectul a numeroase cercetări, în literatură fiind prezente și cîteva articole de ansamblu [1—4].

Autorii și-au propus să studieze obținerea unor cloroformiați ai alcoolilor C_1—C_{12} și acțiunea acestora asupra *p*-α-cumilfenolului [2-fenil-2-(4-oxi)-fenilpropan] în scopul lărgirii posibilităților de utilizare a acestui produs care se poate separa din reziduul de la fabricarea fenolului și acetonei prin metoda cumen:



De asemenea, a fost preparat și carbonatul mixt al *p*-α-cumilfenolului:



prin reacția dintre *p*-α-cumilfenol și fosgen, în prezența unei baze organice.

În literatură sînt menționate mai multe lucrări în care sînt descrise reacții ale alchilcloroformiaților cu fenolații alcalini sau cu fenolii, în prezența bazelor organice (amine terțiare). Utilizarea unui agent cu caracter bazic a fost impusă de faptul că fenolii nu reacționează cu cloroformiații la temperatura camerei, iar la temperaturi ridicate randamentele în carbonați sînt foarte mici (< 10%). În schimb, prezența unei baze a dus la obținerea cu bune randamente a carbonaților. Ca agenți bazici de condensare, s-au utilizat KOH sau NaOH, aminele (piridina sau dimetilanilina) [5—16].

În unele cazuri s-au folosit drept catalizatori cărbunele activ [17, 18] sau $AlCl_3$ [19]. Astfel, prin tratarea fenoxidului de sodiu în toluen, la —18°C, cu etilcloroformiat, G i l m a n și K i r b y au obținut carbonatul mixt corespunzător, cu un randament de 56,6% [11]. În majoritatea metodelor de preparare a alchilarilcarbonaților, reacția a fost efectuată în mediu apos, la temperaturi de peste 0°C. Tratînd un amestec de fenol și hidroxid de sodiu apos, la 50°C, cu cloroformiat de etil, randamentul a fost aproape cantitativ [12]. În cazul în care pe nucleul aromatic din molecula fenolului sînt grefate grupări atrăgătoare de electroni (de exemplu NO_2), carbonații micști s-au obținut în mediu de apă — acetonă, ceea ce a dus la creșterea randamentelor [13]. Această metodă a fost aplicată și la obținerea metilcrezilcarbonaților. Totuși, în cazul 4-alchilfenolilor cu radicali alchil superiori, metoda nu a condus la randamente mai mari de 40—50%. În acest caz s-a preferat să se lucreze la temperaturi mai joase (0°—20°C) [16]. Astfel, s-a reușit a se ridica la 75—86% randamentele în metil-carbonații respectivi.

p-α-Cumilfenolul, avînd în poziția 4 față de gruparea OH un radical fenilizopropil, este mai puțin reactiv decît alți fenoli 4-substituiți.

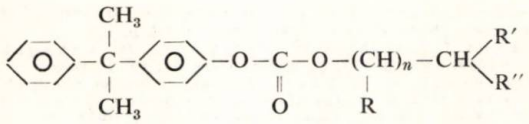
În scopul obținerii unor alchil-*p*-α-cumilfenilcarbonați s-a procedat la tratarea *p*-α-cumilfenolatului de sodiu anhidru cu exces de cloroformiat de alchil, în absența solvenților, la fierbere, timp de 3—5 ore. Amestecul de reacție se agită cu apă, pentru dizolvarea sărurilor alcaline, și se extrage cu benzen. Extractul benzenic se spală cu apă și se usucă pe Na_2SO_4 anh. sau $MgSO_4$ anh. După îndepărtarea benzenului, reziduul se purifică prin recristalizare

Tabelul 1

ALCHILCLOROFORMIAȚI DE TIPUL: R_1OCOCl

R_1	η, %	t.f., °C	Bibliografie
CH_3-	86	71	[21]
C_2H_5-	81	93—95	[21, 22, 23]
$CH_3CH_2CH_2-$	71,3	115—117	[22, 23, 24]
$(CH_3)_2CH-$	55,5	103—105	[21, 25, 26]
$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	82	139—140	[22, 23, 27, 28]
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	50	128—130	[22, 23, 24, 27]
$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	49,1	159—161	[21, 29]
$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	89,0	90,5—91,5/ 30 mm Hg	
$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	85	105/11 mm Hg	[21, 22, 23]
$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	67	163/44 mm Hg	[30]
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-$	45	160—168/ 20 mm Hg	

sau prin rectificare în vacuum. În acest mod au fost obținuți 11 carbonați de tipul:

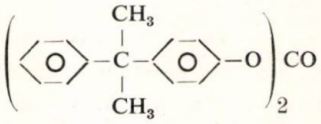


(I)

în care:

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11$; $R = H, CH_3$; $R' = H, CH_3$; $R'' = H, CH_3$.

Randamentele în alchilarilcarbonații (I) sînt de 34—61%. Cele mai bune rezultate se obțin utilizînd în reacția cu *p*-α-cumilfenolat un exces de alchilcloroformiat. Carbonatul dublu al *p*-α-cumilfenolului:



(II)

a fost obținut cu randament de 20% prin tratarea unei soluții benzenice conținînd cantități echimoleculare de *p*-α-cumilfenol și N-dimetilanilină cu fosgen, la 80°C.

Partea experimentală

1. *Alchilcloroformiații* (tabelul 1). Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, termometru, refrigerent de reflux, tub barbotor de gaz și răcit în exterior într-o baie de gheață cu sare, se introduce 1 mol alcool C_1—C_{10}. Se răcește la 0—5°C, după care se adaugă prin barbotare, timp de 1 oră, fosgen, cu un debit de 120 g/h (1,2 moli). După terminarea barbotării fosgenului, se îndepărtează baia de răcire și se continuă agitarea masei de reacție timp de 2 ore, în care timp temperatura în balon crește de la 5 la 20—25°C. În acest timp se produce definitivarea reacției și are loc o degajare masivă de acid clorhidric. După aceea, timp de 1 oră se barbotează azot cu un debit de 7—10 l/h, pentru îndepărtarea excesului de fosgen. Se răcește din nou conținutul balonului la aproximativ 5°C, după care se adaugă 75 ml apă rece. Se agită timp de cîteva minute (menținînd baia de gheață), după care se trece conținutul balonului într-o pîlnie de separare, în care se separă stratul organic, care se spală încă odată cu 75 ml apă rece, se usucă pe Na_2SO_4 anh. și se distilă pe o coloană de fracționare, la presiune atmosferică sau la presiune redusă pentru cloroformiații superiori.

Pentru alcoolul dodecilic s-a lucrat în același mod, cu deosebirea că fosgenarea s-a făcut în toluen (600 ml toluen/1 mol alcool).

2. *Cumilfenolul* a fost izolat din reziduul cu temperatură foarte ridicată, de la fabrica de fenol acetonă, prin procedeul cumen. Reziduul a fost fracționat la presiune redusă. *p*-α-Cumilfenolul distilă la 336°C/760 mm Hg; 214°C/30 mm Hg: 184°C/10 mm Hg.

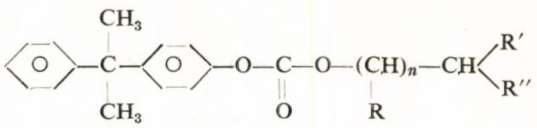
3. *Cumilfenolatul de sodiu* s-a preparat prin dizolvarea la fierbere a cumilfenolului într-o soluție apoasă de NaOH 10%, conținînd o cantitate echimoleculară de NaOH. Cumilfenolatul cristalizat cu două molecule de apă a fost anhidrizat prin distilare azeotropă cu *o*-xilen [20]. Se păstrează în exicator.

4. *Alchilarilcarbonații de tip I* (tabelul 2). Se amestecă 0,20 moli *p*-α-cumilfenolat de sodiu anhidru, fin pulverizat, cu 0,36 moli alchilcloroformiat proaspăt distilat. Reacția începe la simpla amestecare, observîndu-se încălzirea puternică a masei de reacție, care se colorează în galben. După ce se liniștește reacția (circa 20 min), se începe refluxarea amestecului, pe baie de aer, prin încălzire moderată, timp de 3—5 ore. După răcire, amestecul de reacție se toarnă într-un volum dublu de apă și se agită pînă la dizolvarea totală a clorurii de sodiu formate. Stratul organic se extrage de trei ori cu benzen. Extractele benzenice reunite se spală de cîteva ori cu apă (pentru îndepărtarea sărurilor alcaline) și se usucă pe Na_2SO_4 anh. sau pe $MgSO_4$ anh. Se distilă benzenul, iar reziduul se purifică prin recristalizare sau prin rectificare în vacuum.

5. *Carbonatul dublu al p-α-cumilfenolului* (II). În acest caz, agentul de condensare este o bază organică (N, N'-dimetilanilina). Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent de reflux și tub barbotor de gaze și răcit într-o baie cu amestec răcitor, se introduce o soluție formată din 90 g *p*-α-cumilfenol (0,42 moli) și 55 g (0,45 moli) N,N'-dimetilanilină în 450 ml benzen. Se începe agitarea și se barbotează prin amestecul de reacție 21 g (0,21 moli) fosgen, la 10—15°C. După terminarea barbotării fosgenului, amestecul de reacție se refluxează o oră, la 80°C. Produsul brut de reacție este răcit și se spală de trei ori cu cîte 150 ml apă, apoi cu o soluție de HCl 5% (pentru îndepărtarea dimetilanilinei), cu o soluție saturată de $NaHCO_3$, pînă la reacție neutră, și din nou cu apă. Stratul benzenic se usucă pe Na_2SO_4 anh. După evaporarea benzenului, se obțin

Tabelul 2

ALCHILARILCARBONAȚI DE TIPUL:

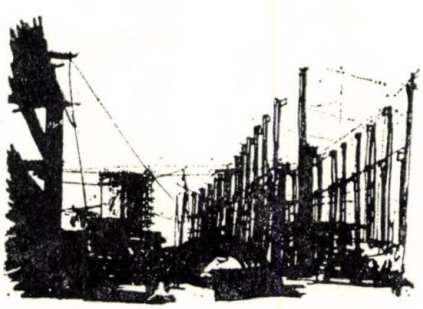


Nr. crt.	n	R	R′	R″	Cloroformiatul de la care provine	*t.t.* alchil-arilcarbonat, °C	*t.f.* alchilarilcarbonat, °C	n_D	Randament, %
1	0	—	H	H	CH_3OCOCl	—	151—152/2 mm Hg	$n_D^{17} = 1{,}5689$	48
2	1	H	H	H	C_2H_5OCOCl	54	—	—	61
3	2	H	H	H	*n* C_3H_7OCOCl	—	156—158/1 mm Hg	$n_D^{24} = 1{,}5590$	49
4	1	CH_3	H	H	$(CH_3)_2CHOCOCl$	—	172—174/1 mm Hg	$n_D^{24} = 1{,}5441$	44
5	3	H	H	H	*n* C_4H_9OCOCl	—	202—203/3 mm Hg	$n_D^{24} = 1{,}5353$	36
6	1	H	CH_3	CH_3	$(CH_3)_2CH-CH_2OCOCl$	—	187—188/1,5 mm Hg	$n_D^{23} = 1{,}5348$	34
7	4	H	H	H	*n* $C_5H_{11}OCOCl$	—	245/18 mm Hg	$n_D^{19} = 1{,}5383$	44
8	5	H	H	H	*n* $C_6H_{13}OCOCl$	—	206—210/1 mm Hg	$n_D^{23} = 1{,}5320$	58
9	7	H	H	H	*n* $C_8H_{17}OCOCl$	—	212—214/1 mm Hg	$n_D^{22} = 1{,}5224$	52
10	9	H	H	H	*n* $C_{10}H_{21}OCOCl$	—	248—250/2 mm Hg	$n_D^{22} = 1{,}5120$	59
11	11	H	H	H	*n* $C_{12}H_{25}OCOCl$	—	272—274/4 mm Hg	$n_D^{22} = 1{,}5089$	50

circa 108 g lichid uleios, de culoare verde-închis, care conține *p*-α-cumilfenol nereacționat, și carbonatul dublu al cumilfenolului. Acest lichid uleios se răcește puternic și se agită cu eter de petrol (t.f. = = 30—60°C). După cîteva ore apar cristale care se filtrează și se spală pe filtru cu puțin eter de petrol. Se recristalizează din alcool metilic. Se obțin cristale albe, aciculare, cu t.t. = 106°C (randament = 20%)

Bibliografie

1. Dyson, G. M. Chem. Rev. **4**, 1927, p. 149.
2. Criscuoli, A., Chim. ind. agr. biol., **14**, 1938, p. 271; Chem. Abstr., **34**, 78592, 1940.
3. Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie", 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, p. 101—105.
4. Matzner, M., Kurkjy, P. R., Cotter, R. J., Chem. Rev. **64**, 1964, p. 645.
5. Fatianow, Z. Chem. 1864, p. 77.
6. Fatianow, Jahresber-Fortschr, Chem. 1864, p. 447.
7. Wilm, T, Wischin, G., Ann. **147**, 1868, p. 150.
8. Heyden, Dr. F. v., Friedländer **3**, 1893, p. 854.
9. Claisen, L., Ber. **27**, 3182, 1894.
10. Einhorn, A., Ber. **42**, 2237, 1909.
11. Gilman, H., Kirby, J. E., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 355.
12. *** J. Anm. Brevet german., 75064, 1943; cf. [3], p. 107.
13. Kingawa, I. J., Ochiai, M., Yamamoto, H., Yakagaku Zasshi, **79**, 1959, p. 933; cf. Chem. Abstr. **54**, 497 h, 1960.
14. Bottenbruch, L., Schnell, H., Chem. Abstr. **56**, 412 d, 1962.
15. Besfanilnil, I. B., Kotrelev, V. N. Kostryvkova, I. D. Brevet U.R.S.S. 138, 030; Chem. Abstr. **56**, 4956 a, 1962.
16. Cherniavskaia, I. A., Romadan, I. A., Chinjikova, V. P., Zhur. Org. Khim. **6**,/3/, 1970., p 475.
17. Schopff, M. Ber. **18**, 2472, 1885.
18. * * * I. G. Farbenindustrie A-G., Brevet R.F.G. 857806; cf. Chem., Abstr. **50**, 1901 e, 1956.
19. Pawlewski, B., Ber., **17**, 1884, p. 1205.
20. Andreevski, D. N., Aleksandrova, M. I., Zhur,. prikl. Khim. **34**, 1961, p. 2302.
21. Saunders, J. H., Slocombe, R. J., Hardy, E. E., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 3796.
22. Kost, A. N., Vestn. Mosk. Univ. nr. 2, 1947, p. 141 Chem. Abstr. **42**, 3722 g, 1948.
23. Kost, A. N., Uch. Zap. Mosk. Gos. Univ., **131**, 39, 1950; Chem. Abstr., **47**, 9905 i, 1953.
24. Hamilton, C. S., Sly, C. J. Amer. Chem. Soc., **47**, 1925, p. 435.
25. Spica, M., De Varda, G., Gazz. chim. Ital., **17**, 1887, p. 165.
26. Theis, T. W., Richardson, K. W., Jr., Brevet S.U.A. 2778846; Chem. Abstr., **51**, 10563 g, 1957.
27. Roese, B., Ann., **205**, 1880, p. 227.
28. Ywakura, Y., Tezaka, Y., Sen-i Gakkaishi, **17**, 1961, p. 794; Chem. Abstr. **55**, 24710 r, 1961.
29. Adembri, G., Ann. Chim. (Rome), **46**, 62 1956; Chem. Abstr., 50, 13714 e, 1956.
30. Najer, H., Chabrier, P., Giudicelli, R., Bull. soc. chim. France, 1955, p. 1189; Chem. Abstr., **51**, 10424 g, 1957.



ANDREI BODOR
ROBERT SCHWARTZ
DORIN BREAZU

Steroizi

III. Oxidarea Oppenauer cu oxid de aluminiu *

D.C. 547.92

The papers tudies the oxidation of the different 3-ß-ol-5-en steroids by the Oppenauer method. Standardised Al_2O_3 of activity II—III after Brockman has been used as an oxidation agent and m-xylene as solvent. The ratio of aluminium oxide on steroid is 1:1. The oxidation takes place in heterogenous phase, the hydrogen acceptor being cyclohexanone. The tests carried out with acetone as hydrogen acceptor did not give acceptable results.

O variantă a reacției Oppenauer se bazează pe înlocuirea alcoxidului de aluminiu, solubil în mediu de reacție (izopropilat sau *terț*-butilat), cu oxid de aluminiu activat. Oxidarea decurge în fază eterogenă, acceptorul de hidrogen, ca și în cazul folosirii alcoxizilor, fiind ciclohexanona, iar solventul uzual folosit — toluenul.

Acest tip de oxidare a fost descris prima oară de Brarucha, vizînd obținerea 17α-metiltestosteronei. Randamentul realizat în condițiile date [1] este inferior metodei clasice (de numai 63%) implicînd și separarea substanței de pornire, 17α-metilandrosten-3β-17β-diolului, rămas neoxidat. Raportul oxid de aluminiu/steroid este relativ mare (3: 1) și activitatea agentului de oxidare nu este precizată riguros.

Lucrările noastre în problema oxidărilor Oppenauer, avînd ca substanță de plecare diferiți 3β-hidroxisteroizi, ne-au condus la extinderea și îmbunătățirea acestei metode. Ca agent de oxidare s-a ales oxidul de aluminiu, standardizat, de activitate II—III după Brockman, iar ca solvent *m*-xilenul. Prin fixarea acestor condiții s-a asigurat o reducere însemnată a raportului de oxid de aluminiu/steroid de la 3: 1 la 1: 1.

Astfel, oxidarea colesterolului la colestenonă în toluen decurge foarte încet, transformarea chiar după o fierbere de 40 ore fiind de numai 20%. În cazul folosirii *m*-xilenului după 20 de ore de fierbere oxidarea se realizează în proporție de 80%, evaluările cantitative făcîndu-se pe baza spectrelor în UV. Acest exemplu denotă importanța realizării unei temperaturi relativ ridicate în mediul de reacție; astfel, dacă în cazul toluenului temperatura în timpul oxidării este de 110 — 115°C, în cazul *m*-xilenului, 139 — 142°C. Raportul 3: 1 (oxid de aluminiu/steroid) nu influențează semnificativ viteza reacției în toluen și nici performanțele realizate, randamentul, nu ating pe cele obținute în *m*-xilen la un raport de 1: 1.

Alegînd cîteva exemple mai cunoscute de oxidare tip Oppenauer din seria androstenderivaților cu structura 3β-hidroxi-Δ^5- în condițiile prezentate, reacțiile decurg cu randamente bune, variind între 72 și 93%, asemănătoare celor realizate cu izopropilat de aluminiu. Controlul cromatografic în strat subțire scoate în evidență dispariția totală a substanței de pornire și apariția pe lîngă produsul principal al reacției (cetona conjugată) și a altor produși secundari dar într-o proporție relativ mică (de numai 5—10%).

Oxidarea pregn-5-en-3β-ol-20-onei la progesteronă (IX → X) cu un randament de izolare de 60—65% este inferioară metodei cu izopropilat de aluminiu. Pe placă cromatografică se observă o transformare practic totală a pregnenolonei și probabil datorită unor deficiențe de izolare care de altfel apar și la metoda clasică se obține un randament mai scăzut (60—65% față de 75% obținut de V. M. B a k s h i [6]).

Oxidarea 16α-17α-epoxipregn-5-en-3β-ol-20-onei la 16α-17α-epoxiprogesteronă (VIII—VII), un intermediar-cheie în sinteza corticosteroizilor de importanță terapeutică, se realizează cu randamente comparabile diferitelor descrieri tip Oppenauer cu izopropilat sau *terț*-butilat de aluminiu [3] și cu rezultate analitice corespunzătoare.

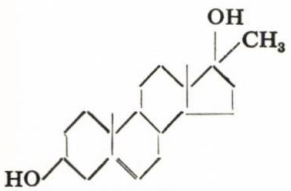
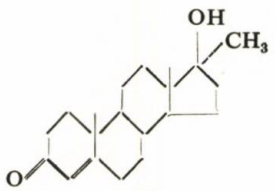
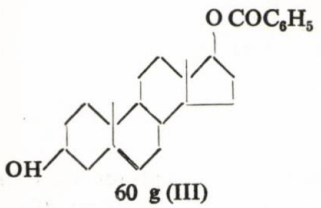
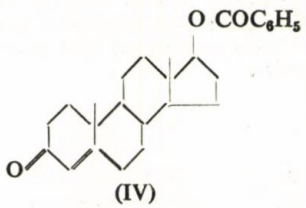
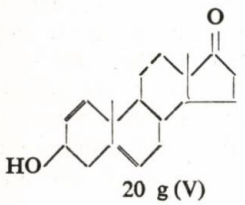
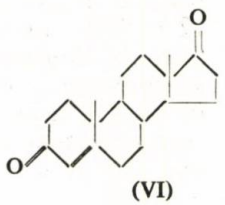
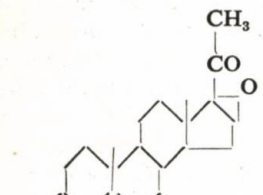
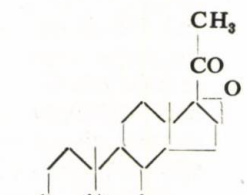
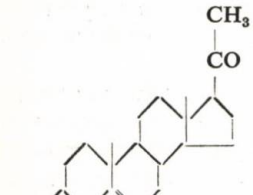
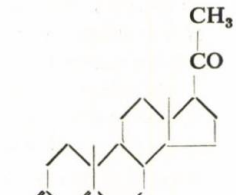
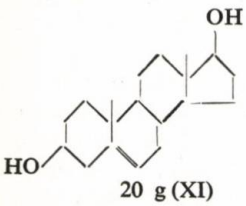
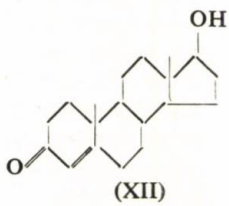
Oxidarea γ-lactonei acidului 3-(Δ^5-androsten-3β-17β-diol-17-il)-propionic la γ-lactona acidului 3-(Δ^4-androsten-17β-ol-3-on-17-il)-propionic din punctul de vedere al randamentului este acceptabilă, situîndu-se la performanțe similare metodei cu izopropilat de aluminiu (XV → XVI).

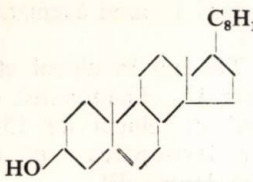
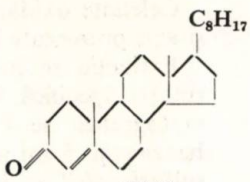
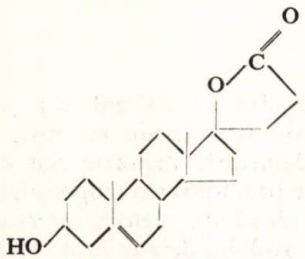
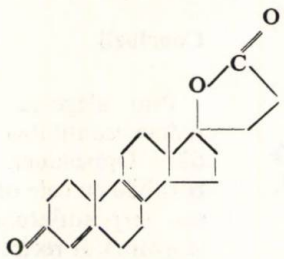
Selectivitatea oxidărilor la derivați steroidici cu două grupări hidroxilice pe scheletul steranic s-a investigat în cazul androsten-3β-17β-diolului (XI—XII) cu dublă posibilitate de oxidare, în pozițiile 3 și 17. În condițiile de reacție date mai înainte se observă oxidarea nu numai a poziției din 3 cu conjugarea concomitentă a legăturii duble cu cetona formată, dar și oxidarea în poziția 17, obținîndu-se androst-4-en-3,17-diona. Este de remarcat decelarea cu ajutorul cromatografiei în strat subțire, prezența

* Nota II a apărut în Rev. chim., 27, nr. 6, 1976, p. 467.

Tabelul 1

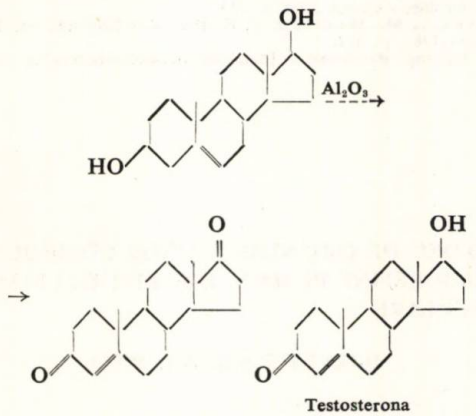
OXIDAREA CU Al_2O_3 a Δ^4-3-HIDROXISTEROIZILOR. RAPORTUL Al_2O_3/STEROID, 1:1, ÎN *m*-XILEN ŞI CICLOHEXANONĂ

Nr. crt.	Substanţă de plecare	Substanţă obţinută	*m*-Xilen şi ciclohexanonă	Timp de reacţie, h	Date analitice	Observaţii
1	2	3	4	5	6	7
1	 25 g (I)	 (II)	220 30	3	163–65°C $E_1^1 = 554$ $[\alpha]_D = +83$	R = 65–70% în produsul brut 90% p.t. = 159–62°C recristalizare din acetat de etil
2	 60 g (III)	 (IV)	750 175	3	185–89°C $E_1^1 = 700$ $[\alpha]_D = 149$	R = 90–93% purificare din metanol prin malaxare
3	 20 g (V)	 (VI)	250 60	3	171–73°C $E_1^1 = 577$ $[\alpha]_D = 195$	R = 80% recristalizare din metanol
4	 20 g (VII)	 (VIII)	250 60	8	202–204°C $E_1^1 = 523$ $[\alpha]_D = 166$	R = 80–83% Date analitice pentru produs pur: 205–6°C $[\alpha]_D = +163$[3]
5	 30 g (IX)	 (X)	600 50	20	128–29°C	R = 60–65% pentru produs pur p.t. = 127–133°C [7]
6	 20 g (XI)	 (XII)	250 60	15	169–72°C $E_1^1 = 578$	R = 72–75%

1	2	3	4	5	6	7
7	 50 g (XIII)	 (XIV)	500 150	20		Spectrul în UV arată 20% colesterol neoxidat
8	 20 g (XV)	 (XVI)	250 60	5	155—61° C $E_1^1 = 487$ $[\alpha]_D = +80$	R = 75% randamentul în substanță brută este 96% cu p.t. 144—45°C $E_1^1 = 450$ $[\alpha]_D = +70$

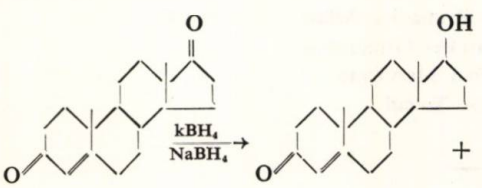
Notă: Reacția: I—II oxidarea metilandrostenului la metiltestosteronă; III—IV oxidarea androstendiolbenzoatului la testosteronbenzoat; V—VI oxidarea dehidroepiandrosteronei la androstendionă; VII—VIII oxidarea epoxipregnenolonă la epoxiprogesteronă; IX—X oxidarea pregnenolonă la progesteronă; XI—XII oxidarea androsten-3, 17-diol la androstendionă; XIII—XIV oxidarea colesterol la colestenonă.

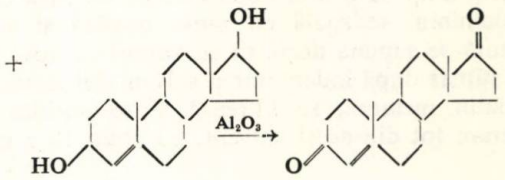
testosteronei, care însă pe parcursul reacției dispare, transformîndu-se în androstendiona:



Testosterona

Oxidarea decurge în ambele poziții, dar transformarea din poziția 3 în cetona conjugată este mai rapidă decît oxidarea din poziția 17. De asemenea, dacă amestecul de testosteron și Δ^4-androsten-3β-17β-diol- obținut în urma reducerii androstendionei cu borohidrură de sodiu sau potasiu [2] se oxidează cu oxid de aluminiu, în scopul unei transformări selective în poziția 3, fără ca hidroxilul din 17 să fie afectat, singurul produs obținut este androstendiona; deci în condițiile date nu se obține testosterona. Reacția efectuată la temperatura camerei este complet inhibată:



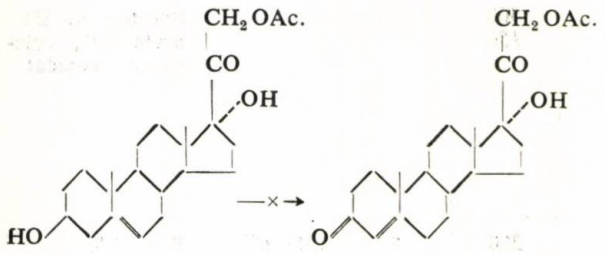


Folosirea acetonei ca acceptor de hidrogen în locul ciclohexanonei, cu toate avantajele care decurg din prelucrarea mai ușoară a amestecului de reacție, nu este recomandabilă. Viteza de reacție este foarte scăzută, izolarea produsului fiind laborioasă și randamentul de asemenea este foarte scăzut.

Recircularea oxidului de aluminiu deja utilizat s-a încercat la cîțiva dintre derivații androgenici (I → II, V → VI și XI → XII). În acest caz, la a doua recirculare (după prima folosire) randamentele sînt similare cu cele realizate în prezența oxidului neutilizat. Recircularea este posibilă după o spălare a oxidului de aluminiu cu solvenți organici (se folosește acetonă, cloroform sau diclormetan), uscare și o calcinare la 400—500°C într-un cuptor, timp de 5—6 ore.

Încercarea de a oxida 3β,17α-21-trihidroxi-pregn-5-en-20-ona-21-acetatul- la Reichstein „S" 21-acetat nu a dat rezultatele dorite. Realizarea acestei oxidări cu valoare sintetică ar înlocui metoda laborioasă cu trioxid de crom care presupune o protejare prealabilă a legăturii duble 5—6 și deprotejarea ulterioară. Oxidarea cu izopropilat de aluminiu nu se ia în considerare din cauza reacției de D-homoanulare, adică lărgirea ciclului „D" la 6 atomi. Această reacție secundară scade sub 50% randamentul în Reichstein

„S" presupunînd o separare cromatografică pe coloană [4, 5]:



Partea experimentală

Materialele folosite

Oxid de aluminiu tip Brockman, activitate 2—3 (firma Merck), *m*-xilen distilat, fracțiunea 138—139, ciclohexanonă distilată.

Prepararea 16,17-epoxiprogesteronei VIII

Se dizolvă 20 g epoxipregnenolonă (VII) în 250 ml *m*-xilen distilat și 60 ml ciclohexanonă. Se pornește agitarea și soluției formate i se adaugă 20 g oxid de aluminiu sub agitare. Amestecul se ține în fierbere montînd un separator de apă și urmărind depunerea picăturilor de apă în timpul reacției. Se fierbe și se agită timp de 8 ore, după care se filtrează oxidul de aluminiu, se spală cu puțin *m*-xilen și soluția obținută se supune distilării cu vapori de apă. Reziduul rămas după îndepărtarea solventului se tratează cu puțin metanol, se filtrează și se purifică prin macerare tot din acest solvent. Se obțin 16 g epoxiprogesteronă cu p.t. = 202—204°C, rotația specifică în cloroform 1% = 166, E_1^1 la 240 nm = 523.

Celelalte oxidări se efectuează în mod asemănător și sînt prezentate în tabelul 1.

Extincția se măsoară la 240 nm în alcool etilic, rotația specifică în cloroform 1%. Examinarea cromatografică se face folosind un eluent de 15 ml benzen și 5 ml acetonă, iar developarea — cu acid sulfuric 40% și încălzire sub lampă IR.

Concluzii

Prin alegerea *m*-xilenului ca solvent s-a putut reduce cantitatea de oxid de aluminiu necesară oxidării Oppenauer. Randamentele realizate sînt comparabile cu cele obținute prin folosirea izopropilatului sau *terț*-butilatului de aluminiu, metoda prezentînd și avantajul recirculării oxidului deja utilizat. Metoda a fost aplicată la mai mulți steroizi cu structura 3β-ol-Δ^5 pentru care nu există referiri în literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Brarucha, K. R., Experientia **14**, 1958, p. 5.
2. Goncearov, N. M., Grineco G. S. Himico-farmațevticeshii jurnal **3**, 1975, p. 28.
3. Socolova, L. V., și colaboratorii, Himico-farmațevticeshii jurnal, **12**, 1969, p. 33.
4. Djerassi, C. Organic Reactions, VI, John Wiley and Sons 1951, p. 225.
5. Kirk, D. N., Hartshorn, M. P. Steroid Reaction Mechanism Elsevier Publishinng Comp. 1968 p. 294.
6. Bakshi, V. M., Hamied, Y. K. Journal of Scientific and Industrial Research 1961, p. 612.
7. *** Catalog Biochemical Merck-Steroid-Steroidglycoside 1970/1971

* * *

brevete

PROCEDEU DE STERILIZARE A UNOR ANTIBIOTICE

BREVET R.S.R. NR. 60027

Invenția se referă la un procedeu de sterilizare a unor antibiotice, în cursul procesului de obținere a acestora, prin utilizarea unui amestec de esteri ai acidului *p*-hidroxibenzoici (70% ester metilic, 30% ester propilic), care sînt dizolvați ca atare sau sub formă de soluție apoasă 2% în concentratul de antibiotic, folosind 8—12 g la 1.10^9 UI antibiotic, înainte de separarea acestuia sub formă de pulbere.

Avantajele procedeului:

— asigură sterilizarea antibioticelor solide la nivelul celor mai exigente solicitări;

— se poate utiliza la fabricarea tuturor antibioticelor care se obțin prin precipitare, liofilizare sau atomizare;

— utilizarea esterilor în concentrațiile uzuale au o toleranță fiziologică foarte bună, indiferență chimică față de majoritatea substanțelor medicamentoase și un efect stabilizant pentru unele substanțe;

— nu necesită modificări tehnologice și nici instalații pentru aplicare.

Dosar nr.: 71050
Data înregistrării: 29.05.1972 Int. cl.: A 61 1 13/00
Data publicării: 30.03.1976 Cl.: 30 i, 3; 30h, 6
Autori: Titular:
Ing. Minodor Cojocaru Întreprinderea de antibiotice-
Ing. Hugo Mayer Iași
Ing. Veniamin Munteanu
Chim. Ioan Pop
Dr. farm. Ioan Cruceanu

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR COMPOUNDURI DE POLIOLEFINE PE BAZA DISTRIBUȚIEI MASELOR MOLECULARE

BREVET R.S.R. NR. 59963

Invenția se referă la procedeul de obținere a unor compounduri de poliolefine. Compoundarea se efectuează între două sau mai multe poliolefine cu distribuții diferite ale masei moleculare, în stare topită, la temperatura de 100—350°C, într-un malaxor sau extruder, în orice proporții.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— permite fabricarea unor cantități mici, evitînd rebuturile ce rezultă în faza de sinteză la schimbarea sortimentului;

— printr-o alegere judicioasă se permite folosirea și a deșeurilor ce rezultă în procesul de fabricație.

Dosar nr.: 71473 Int. cl.: C 08 F 15/00
Data înregistrării: 03.07.1972 Cl.: 39 b, 22/06
Data publicării: 30.03.1976
Autori: Titular:
Ing. Vintilă Aslan Combinatul petrochimic-
Chim. Romaniță Aslan Pitești.
Ing. Andrei Grigorescu
Ing. Dan Munteanu
Ing. Ion Tincul

RADU VÎLCEANU
ION NEDA

Prepararea și comportarea în reacții a diamidelor esterilor N,N'-diaril-ß-cloretilfosforici

D.C.547.298.1

ß-Chloroethyl esthers-phosphoric diamides of the type $Cl-CH_2CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(NHAr)_2$ (Ar = *p*-$C_6H_4OCH_3$, *p*-$C_6H_4OC_2H_5$, *o*- and *p*-$C_6H_4CH_3$), can be prepared easily from $Cl-CH_2-CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}Cl_2$ and primary aromatic amines. These compounds yield with alcoholic potassium hydroxide solution the corresponding ethers and the reactions with secondary aliphatic amines and triethylamine, give ß-amino-ethylesters-phosphoric diamides and respectively ammonium salts.

Cercetările amidelor acizilor bis(2-cloretilester)fosforici [1], amidelor acizilor α-clormetanfosfonici [2], amidelor esterilor ß-brometanfosforici [3] și derivaților lor s-au efectuat în legătură cu studiile privind diamidele esterilor N,N'-diaril-ß-cloretilfosforici și derivații lor.

Pe lîngă aspecte privind comportarea asemănătoare în reacții chimice sau substituția nucleofilă relativ dificilă, uneori chiar de nerezolvat, a unui halogen legat alifatic pe o grupare alcoxi, lucrarea are drept scop și cercetarea proprietăților biocide ale diamidelor esterilor N,N'-diaril-ß-aminoetilfosforici sau ß-alcoxietilfosforici.

Diamide ale esterilor N,N'-diaril-ß-cloretilfosforici. Diclorura esterului ß-cloretilfosforic [4, 5] (I) $Cl-CH_2-CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}Cl_2$, reacționează cu amine aromatice primare în raportul 1:4 și dă diamidele esterilor N,N'-diaril-ß-cloretilfosforici (compușii 1—6 din tabelul 1).

Tabelul 1

Nr. crt.	Ar
1	*p*-$C_6H_4OC_2H_5$
2	*p*-$C_6H_4OCH_3$
3	*p*-$C_6H_4CH_3$
4	*o*-$C_6H_4CH_3$
5	*m*-$C_6H_4NO_2$
6	*p*-C_6H_4Br

Ca solvent inert se preferă cloroformul, întrucît astfel hidroclorurile aminelor folosite sînt greu solubile, iar diamidele 1—6 sînt solubile în acest solvent.

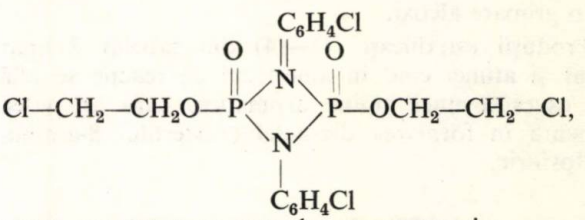
Cu excepția *o*-toluidinei și *m*-nitroanilinei, se obține cu o transformare totală cantitatea respectivă de hidroclorură.

La *o*-toluidină transformarea este de 65% din soluția-mamă, putîndu-se izola compusul (4), cu randament de 70%. Produșii (1)—(3) dau randamente mai mici.

Grupa *o*-metil a restului aromatic protejează de reacții secundare atomii de azot din compusul (4).

Reacția dintre *p*-bromanilină, *m*-nitroanilină și (I) la compușii (5) și (6) este posibilă, însă nu este posibilă cu *p*-nitroanilină și cu indol.

Din reacția *p*-cloranilinei cu (I) rezultă diamida $Cl-CH_2-CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(NHC_6H_4Cl)_2$ în amestec cu imida



apect constatat cu metode spectroscopice.

În urma reacției dintre diclorura acidului α-clormetanfosfonic și *p*-cloranilină (2), s-a obținut un amestec format din diamida acidului α-clormetanfosfonic și imida ciclică, însă nu s-a realizat o separare a lor. Și în acest caz, o separare a acestor doi componenți este greu de realizat din compușii (5) și (6), produșii secundari eliminîndu-se foarte greu.

Diamidele esterilor N,N'-diaril-ß-cloretilfosforici sînt substanțe cristaline, solubile în solvenți organici polari, ca cloroform, dimetilsulfoxid, acetonă, benzen și insolubile în apă.

Nu s-a reușit cristalizarea diamidelor (1) și (2), care sînt sub formă de pastă.

Pentru spectrele în IR ale compușilor (1)—(6), sînt caracteristice benzile de valență de la 664—670 cm^{-1}, atribuite legăturilor C—Cl, și 990—1040 cm^{-1}, pentru legăturile P—O—C.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE COMPUŞILOR ŞI ANALIZĂ ELEMENTARĂ

Nr. crt.	Ester β-cloretilfosfor-diamidă	Amină	η, %	p.t., °C	Analiză elementară (teoretic)/practic, %				Spectre în IR			
					N	P	C	H	ν_{C-Cl}, cm^{-1}	$\nu_{P=O}$, cm^{-1}	ν_{N-H}, cm^{-1}	ν_{P-O-C} cm^{-1}
1	N,N'-bis (*p*-etoxi-fenil)	*p*-feneti-dină	48	—	(7,0) 6,6	—	(48,1) 47,8	(6,0) 6,4	670	1 250	3 208	1 020
2	N,N'-bis (*p*-metoxi-fenil)	*p*-anisi-dină	40	—	(7,5) 7,0	—	(51,8) 51,3	(5,3) 5,6	670	1 245	3 200	1 030
3	N,N'-bis (*p*-metil-fenil)	*p*-tolui-dină	30	—	(8,2) 8,6	9,1 8,9	(56,6) 56,0	(5,8) 6,0	665	1 254	3 220	994
4	N,N'-bis (*o*-metil-fenil)	*o*-tolui-dină	70	90 – 94	(8,2) 8,3	(9,1) 8,9	(56,6) 56,1	(5,8) 6,1	664	1 252	3 224	990
5	N,N'-bis (*m*-nitro-fenil)	*m*-nitro-anilină	27	103 – 105	(14,0) 13,5	(7,7) 7,9	(41,9) 41,4	(3,5) 4,0	674 ν_{NO_2} = 1356	1 268 1 541	3 220	990
6	N,N'-bis (*p*-brom-fenil)	*p*-brom-anilină	25	152 – 154	(5,9) 5,4	(6,6) 6,0	(33,7) 34,0	(3,1) 3,8	670	1 250	2 200	998

Benzi de valenţă pentru gruparea NH liber nu se pot observa nici după diluare, în schimb benzile asociate de la 3 200—3 220 cm^{-1} dovedesc schimburi intermoleculare P = O . . . H—N. (tabelul 2).

Reacţia compuşilor (2)—(4) (tabelul 1) cu KOH alcoolic.

Din reacţia unei soluţii echimoleculare de KOH alcoolic şi compuşii (2)—(4) în alcool, se obţin, la rece, încet, KCl şi $(ArNH)_2—\overset{\overset{O}{\|}}{P}—OCH_2—CH_2—OC_2H_5$. O încălzire îndelungată la reflux cu exces de KOH duce la obţinerea unui amestec de acizi amidofosforici şi diferiţi produşi de polimerizare.

În spectrul în IR se menţine banda de valenţă de la 990 cm^{-1} P—O—C, însă dispare banda de valenţă de la 1 800 cm^{-1}, atribuită legăturilor R—O—R. Aceste caracteristici dovedesc substituţia halogenului cu o grupare alcoxi.

Produşii esterificaţi (1)—(4) din tabelul 3 apar chiar şi atunci cînd în amestecul de reacţie se află un exces a unei amine aromatice, care ar putea concura în formarea diamidelor esterului β-amino-etilfosforic.

$$\text{(compuşii 1—4)} \xrightarrow[-KCl]{+KOH,\ ROH} RO—CH_2—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{P}—(NHAr)_2$$

Tabelul 3

Nr. crt.	R	Ar
1	Me	*o*-$C_6H_4CH_3$
2	Me	*p*-$C_6H_4OCH_3$
3	Et	*o*-$C_6H_4CH_3$
4	Et	*p*-$C_6H_4CH_3$

$$\text{(compuşii 1—4)} \xrightarrow[Ar'NH_2]{KOH,\ MeOH,} \begin{cases} \xrightarrow{nu} Ar'NH—CH_2—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{P}—(NHAr)_2 \\ \xrightarrow{da} MeO—CH_2—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{P}—(NHAr)_2 \end{cases}$$

Reacţia dintre compuşii (1)—(4) (tabelul 1) şi amine.

Diamidele esterilor β-cloretilfosforici (compuşii 1—4) nu prezintă tendinţa de a reacţiona cu amine aromatice la temperaturi sub 100°C. Chiar după o îndelungată încălzire, se pot separa compuşii halogenaţi (1)—(4); la temperaturi mai mari, are loc substituţia grupării —O—R, obţinîndu-se triamide ale acidului fosforic.

Cercetările efectuate au urmărit substituţia β-halogenului, cînd se folosesc amine alifatice secundare, foarte nucleofile, şi amine terţiare.

După încălzirea compuşilor (1)—(4) în benzen, cu exces de amină secundară, sau prin adăugarea de piridină, rezultă diamidele esterilor β-aminoetilfosforici respectivi, compuşii (1)—(4) (tabelul 4), conform schemei de reacţie:

$$\text{(compuşii 2,4)} + 2\ RR_1NH \rightarrow$$

$$\rightarrow RR_1N—CH_2—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{P}—(NHAr)_2 + RR_1NH \cdot HCl$$

Tabelul 4

Nr. crt.	$RR_1N—$	Ar
1	$(C_2H_5)_2N$	*p*-$C_6H_4OCH_3$
2	$(C_2H_5)_2N$	*o*-$C_6H_4CH_3$
3	$O(C_2H_4)_2N$	*p*-$C_6H_4OCH_3$
4	$O(C_2H_4)_2N$	*o*-$C_6H_4CH_3$

Reacţiile au loc cu randamente destul de bune, prin substituţia atomului de clor din poziţia β.

La temperaturi sub 80°C, nu se obţin triamide prin substituţia grupei $—OCH_2CH_2Cl$ sau $—OCH_2CH_2NRR_1$.

Nu se observă influenţa naturii restului —Ar asupra reactivităţii compuşilor (1)—(4).

Compusul (2) este o substanţă cristalină; compuşii (1), (3) şi (4), sînt sub formă de pastă, solubili în

Tabelul 5

CARACTERISTICILE COMPUŞILOR ŞI ANALIZA ELEMENTARĂ

Nr. crt.	Diamidele esterilor N,N′-diaril-β′-aminoetilfosforici	η, %	p.t., °C	Analiză elementară (teoretic)/practic, %				Spectre în IR			
				N	P	C	H	$\nu P=O$, cm^{-1}	ν—NH—, cm^{-1}	$\nu P-O$, cm^{-1}	ν—CN cm^{-1}
1	N, N′-bis (*p*-metoxifenil)-dietilamino-	40	—	(10,3) 9,9	—	(58,9) 58,4	(8,3) 7,9	1 250	3 200	1 035	1 080
2	N, N′-bis (*o*-metilfenil)-dietilamino-	50	108—110	(11,3) 11,6	(8,2) 7,9	(64,0) 63,5	(9,0) 9,5	1 240	3 220	1 030	1 085
3	N, N′-bis (*p*-metoxifenil)-morfolino-	30	—	(9,9) 9,5	—	(57,0) 56,8	(6,6) 6,8	1 240	3 200	1 035	1 114
4	N, N′-bis (*o*-metilfenil)-morfolino-	45	—	(10,8) 10,3	—	(61,7) 61,2	(7,2) 7,5	1 230	3 200	1 045	1 110

solvenţi polari organici, ca: cloroform, benzen, dioxan, acetonitril. Produsele (1) şi (2) sînt insolubile în apă, iar compuşii (3) şi (4) sînt solubili.

În spectrele în IR se menţin benzile de asociaţie P = O . . . H—N de la 3 200—3 220 cm^{-1} şi benzile de la 1 030—1 045 cm^{-1} P—O—C; dispar, însă, benzile de valenţă de la 664—670 cm^{-1} şi apar benzile de la 1 080—1 114 cm^{-1} C—N (tabelul 5).

După încălzirea compuşilor (1)—(4) (tabelul 1) cu amine terţiare, la 30—40°C, timp de mai multe ore, rezultă sărurile cuaternare de amoniu, compuşii (1)—(4) (tabelul 6), conform schemei de reacţie:

(compuşii 1—4) + $N(C_2H_5)_3$ →

→ $\left[(ArNH)_2P(O)—OCH_2—CH_2—N(C_2H_5)_3\right]^+ Cl^-$

Tabelul 6

Nr. crt.	Ar
1	*p*-$C_6H_4OC_2H_5$
2	*p*-$C_6H_4OCH_3$
3	*p*-$C_6H_4CH_3$
4	*o*-$C_6H_4CH_3$

Nu se observă influenţa restului Ar asupra reactivităţii compuşilor (1)—(4), care sînt substanţe cristaline, insolubile în benzen, eter etilic, eter de petrol, dar care se dizolvă în apă.

În spectrele în IR se menţin benzile de valenţă de la 1 030—1 040 cm^{-1} P—O—C, dispar benzile de la 664—670 cm^{-1} C—Cl, apare o bandă slabă la 810 cm^{-1} C—N^+, iar pentru —CH_2— apare banda deplasată de la 1 400 cm^{-1} (tabelul 7).

Partea experimentală

Punctele de topire au fost determinate cu un aparat Boetius şi reprezintă valori necorectate.

Analiza elementară s-a făcut cu un analizor tip Carlo-Erba model 1100.

Spectrele în IR s-au determinat în pastilă de bromură de potasiu şi în film, cu un spectrofotometru Perkin-Elmer model 457.

Diclorura esterului β-cloretilfosforic (I) se obţine, conform datelor din literatură, prin reacţia 2-clor-1,3,2-dioxofosfolanului cu Cl_2 la —15 ÷ —18°C, cu randament de 47%, iar 2-clor-1,3,2-dioxofosfolanul se obţine din triclorură de fosfor şi etilenglicol în clorură de metilen.

Se dizolvă 0,43 mol amină aromatică în 350 ml cloroform, se adaugă în picături, sub agitare şi răcire la —10°C, 0,1 mol (I), dizolvat în 50 ml cloroform; amestecul se încălzeşte încet pînă la fierbere şi se tratează după *A* pentru compuşii (1) şi (2) (tabelul 1) şi după *B*, pentru compuşii (3) şi (4) (tabelul 1), iar pentru compuşii (5) şi (6) se tratează după *C*.

A. Se ţine 30 min sub reflux, se filtrează hidroclorura, iar filtratul se agită puternic 15 min cu 60 ml soluţie de HCl 10%. Faza organică se spală cu apă pînă la neutralizare şi se separă de solvent în vid. Reziduul uleios se agită cîteva minute cu 20 ml tetraclorură de carbon, se înlătură tetraclorura de carbon, iar produsul uleios se dizolvă în etanol şi se adaugă apă, pînă la tulburare persistentă. Produsul se separă sub formă de pastă.

B. Se lasă o oră (pentru compusul (4) din tabelul 1 7 ore) sub reflux, se filtrează precipitatul de hidroclorură, se adaugă filtratului circa 50 ml soluţie de HCl 10% şi se agită puternic timp de 15 min. Faza organică se spală cu apă pînă la neutralizare şi se separă de solvent în vid. Reziduul uleios se spală cu 20 ml tetraclorură de carbon. Produsul uleios se dizolvă în etanol şi se adaugă apă pînă începe tulburarea.

C. Pentru compusul (5) din tabelul 1, se adaugă la *m*-nitroanilină cantitatea echimoleculară de trietilamină în 150 ml benzen. La acest amestec se adaugă sub formă de picături (I) în 50 ml benzen şi se fierbe 4 ore la reflux. Se filtrează hidroclorura, iar filtratul se agită 15 min cu 70 ml soluţie de HCl 10%, se spală cu apă pînă la neutralizare şi se înlătură solventul în vid. Reziduul se dizolvă în alcool şi se adaugă apă pînă la tulburare persistentă.

Produsul (6) (tabelul 1) se obţine din cantitatea echimoleculară de *p*-bromanilină şi (I), în 350 ml cloroform.

După ce se fierbe 5 ore sub reflux, precipitatul se filtrează de hidroclorură, se micşorează volumul

Tabelul 7

CARACTERISTICELE COMPUŞILOR ŞI ANALIZA ELEMENTARĂ

Nr. crt.	Clorhidraţii diamidelor esterilor N, N'-diaril--β-aminoetilfosforici	η, %	p.t., °C	Analiza elementară (teoretic)/practic, %				Spectre în IR			
				N	P	C	H	$\nu P=O$ cm^{-1}	$\nu P-O-C$ cm^{-1}	νCH_2 cm^{-1}	$\nu C-N(^+)$ cm^{-1}
1	N,N'-bis (*p*-etoxifenil)-trietilamino-	70	218—220	(8,2) 8,5	(6,2) 6,0	(57,6) 58,1	(8,2) 8,5	1 170	1 040	1 400	810
2	N,N'-bis (-*p*-metoxifenil)-trietilamino-	75	216—218	(8,9) 9,2	(6,5) 6,1	(95,9) 55,5	(8,9) 9,2	1 170	1 040	1 400	810
3	N,N'-bis (*p*-metilfenil)-trietilamino-	78	206—207	(9,5) 9,6	(6,8) 7,0	(56,4) 56,0	(9,5) 9,6	1 175	1 030	1 400	810
4	N,N'-bis (*o*-metilfenil)-trietilamino-	80	208—209	(9,5) 9,5	(6,8) 6,7	(56,4) 56,7	(9,5) 9,7	1 170	1 040	1 400	810

filtratului pînă la 200 ml. După 24 de ore prima fracţiune de cristale se aruncă, apoi se reduce şi mai mult volumul de soluţie şi se răceşte la 0°C, iar cristalele care se depun se aruncă. Uleiul rămas după îndepărtarea solventului la vid se lasă o noapte să se întărească şi se recristalizează de mai multe ori din alcool cu apă.

Prepararea diamidelor esterilor β-aminoetilfosforici

Se dizolvă 0,01 moli din compuşii (1)—(4) (tabelul 1) în 10 ml benzen şi se adaugă 0,025 moli amină, se încălzeşte 6 ore sub reflux, se filtrează precipitatul de hidroclorură, iar din filtrat se înlătură solventul şi excesul de amină, prin distilare în vid. Produsul uleios se dizolvă în alcool şi se adaugă apă, atîta timp cît tulburarea persistă; dacă este necesar, produsul se cristalizează prin frecarea pereţilor cu o baghetă de sticlă. Recristalizările se fac din metanol apos, etanol apos sau acetonă apoasă.

Compuşii (3) şi (4) (tabelul 4) se purifică prin spălare de mai multe ori cu tetraclorură de carbon şi eter de petrol.

Prepararea sărurilor cuaternare de amoniu ale compuşilor (1)—(4) (tabelul 1)

O soluţie de 0,02 moli trietilamină în toluen şi 0,002 moli din compuşii (1)—(4) este lăsată să stea 24 ore, la o temperatură de 40°C, într-un tub închis. Sarea cuaternară de amoniu se filtrează, se spală cu toluen şi eter etilic şi se recristalizează din cloroform.

Concluzii

a. Diclorura esterului β-cloretilfosforic reacţionează cu amine aromatice primare, la temperaturi nu prea ridicate, cu formarea diamidelor esterilor N,N'-diaril- β-cloretilfosforici.

b. β-Halogenul din compuşii (1—4), menţionaţi în tabelul 1, se substituie destul de uşor cu amine alifatice secundare şi terţiare, precum şi cu o grupă alcoxi în prezenţa hidroxidului de potasiu, dar nu arată tendinţa de a reacţiona cu amine aromatice la temperaturi sub 100°C, chiar după o îndelungată încălzire.

c. Nu se observă influenţa naturii restului aromatic asupra reactivităţii compuşilor (1—4) din tabelul 1.

Bibliografie

1. Walsh, E. N. J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 3 023.
2. Issleib, K., Handke, R. Z. Anorg. Allg. Chem., 413, 1975, p. 109.
3. Jean, H. Bull. Soc. Chim. France, 1957, p. 783.
4. Renshaw, R. R., Hopkins, C. Y. J. Amer. Chem. Soc., **51**, 1929 p. 953.
5. Kabachnik, M. I. Izv. Akad. S.S.S.R., 1947, p. 509.

brevet

INHIBITOR PENTRU PROTECŢIA IMPOTRIVA COROZIUNII ŞI CRUSTELOR PROVOCATE DE APELE RECIRCULATE ÎN SISTEMELE DE RĂCIRE

BREVET R.S.R. NR. 60.445

Invenţia se referă la un inhibitor pentru protecţia împotriva coroziunii şi crustelor provocate de apele recirculate în sistemele de răcire care utilizează aceste ape pentru răcirea efluenţilor tehnologici.

Inhibitorul pentru protecţia împotriva coroziunii şi crustelor provocate de apele recirculate în sistemele de răcire, potrivit invenţiei, este constituit din 40—60% tripolifosfat de sodiu, 20—40% sulfat de zinc şi 10—30% dinaftilmetandisulfonat de sodiu, adăugat ca component sinergetic şi ca dispersant al sărurilor insolubile în apă şi a altor impurităţi solide.

Inhibitorul prezintă următoarele avantaje:

— asigură o protecţie superioară a echipamentelor industriale împotriva coroziunii şi depunerilor provocate de apele de răcire recirculate, favorizînd transferul de căldură şi limitînd reviziile periodice pentru curăţirea instalaţiilor tehnologice şi circuitele hidraulice;

— se obţine printr-un procedeu simplu, din materii prime accesibile şi la un preţ de cost relativ scăzut;

— previne depunerea impurităţilor moi şi a crustelor tari, prin efectul de dispersare realizat de dinaftilmetandisulfonatul de sodiu, existent în compoziţia inhibitorului;

— dispersează depozitele existente în instalaţie, formate din suspensii solide ca argilă, nisip, săruri de fier, impurităţi organice, nămol biologic;

— previne fenomenul de aglomerare a particulelor existente în ape;

— asigură curăţirea conductelor şi utilajelor nedemontabile în timpul reviziilor;

— prelungeşte viaţa echipamentelor tehnologice care asigură răcirea efluenţilor cu apă recirculată.

Dosar nr. 74.449
Data înregistrării: 12.04.1973
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: C 23 F 11/16
Cl.: 48 d, 11/16

Autori:
Ing. Aurelia Groze
Ing. Elisabeta Calotă
Ing. Mihai Ceianu
Ing. Ioan Lazăr
Ing. Aritina Popescu

Titular:
Institutul de cercetări şi proiectări tehnologice pentru rafinării şi instalaţii petrochimice-Ploieşti

IOAN V. NICOLESCU
EMILIAN ANGELESCU
ADRIANA USCATU-MORARIU

Activitatea catalizatorilor oxidici staniu-stibiu în reacția de dehidrogenare oxidativă a butenelor la butadienă

D.C. 547.313.4:542.941.8

The activity and selectivity of some tin-antimony oxides catalysts used in the oxidehydrogenation reaction of butenes to butadiene has been studied. The catalytic properties are determined as a function of the preparation method, the composition of the catalysts expressed as atomic ratio Sn/Sb and different regime parameters. Roentgenographic and IR spectroscopic studies on the catalysts have also been carried out. Some informations are obtained concerning the relation between the activity and phase composition of the mixed oxides studied.

Dehidrogenarea oxidativă a olefinelor cu patru și cinci atomi de carbon în prezența catalizatorilor oxizi, considerat ca un proces de neechilibru, prezintă avantaje importante, față de procesul clasic de dehidrogenare, după cum rezultă din analiza comparativă a caracteristicilor generale ale celor două reacții redate în tabelul 1.

Reacția de oxidehidrogenare catalitică a butenelor la butadienă a fost amplu studiată în prezența catalizatorilor Bi_2O_3—MoO_3 [1—7]. În literatură se indică o mare diversitate de catalizatori binari care pot fi utilizați în acest proces, cum sînt cei pe bază de oxizi de fier și stibiu [8—12], de staniu și stibiu [13—17] etc. Se recomandă, de asemenea, folosirea catalizatorilor ternari Bi_2O_3—MoO_3—Fe_2O_3 (18, 19] sau a catalizatorilor de tip feritic [20, 21].

Exotermicitatea ridicată a procesului implică folosirea unor catalizatori cu stabilitate termică ridicată. În cazul unor creșteri locale ale temperaturii în zona de reacție, peste 600°C, ca rezultat al caracterului exotermic al procesului, se poate produce plasticizarea sau topirea catalizatorului solid.

În scopul sintezei unor catalizatori activi în reacția de oxidehidrogenare a butenelor, care să posede o stabilitate termică ridicată, au fost testați în această reacție catalizatori binari pe bază de oxid de staniu și stibiu. Spre deosebire de sistemele Bi_2O_3—MoO_3, care își datorează activitatea atomilor de oxigen din rețea legați de cationii metalici prin duble legături, sistemele de oxizi binari de staniu și stibiu, care nu posedă în structură acest tip de legătură, acționează probabil printr-un efect de chemosorbție și activare a oxigenului reactant. Studiul catalizatorilor de Sn—Sb poate, deci, să aducă noi contribuții la elucidarea mecanismelor proceselor de oxidehidrogenare, îndeosebi în ceea ce privește natura sursei de oxigen reactiv.

În această lucrare se prezintă unele rezultate experimentale privind activitatea unor catalizatori binari pe bază de oxizi de staniu și stibiu în reacția de oxidehidrogenare a butenei la butadienă, compoziția de fază care exprimă natura centrilor activi și modul general prin care acest tip de catalizatori participă în procesul de oxidehidrogenare.

Tabelul 1

DATE COMPARATIVE ALE PROCESULUI DE DEHIDROGENARE ȘI DE OXIDEHIDROGENARE A BUTENELOR

Proces	Dehidrogenare catalitică	Oxidehidrogenare catalitică
Reacție	$C_4H_8 = C_4H_6 + H_2$ $H = +28$ kcal/mol^{-1} (endoterm)	$C_4H_8 + \frac{1}{2} O_2 = C_4H_6 + H_2O$ $H = -31$ kcal·mol^{-1} (exoterm)
Randament, %	15—25	50—65
Selectivitate, %	76—80	88—95
Temperatură de reacție, °C	580—620	380—480

Metode experimentale

Catalizatorii binari pe bază de oxizi de staniu-stibiu s-au preparat prin două metode diferite:
— pornind de la metale, prin oxidarea acestora la cald cu soluţii de acid azotic, amestecarea suspensiilor de oxizi şi precipitarea completă cu NH_4OH pînă la $pH = 7,5$;
— pornind de la soluţii clorhidrice de $SnCl_4$ şi $SbCl_5$, prin precipitare cu NH_4OH pînă la $pH = 7,5$.

După spălarea precipitatelor, acestea se usucă la 140°C, se tabletează şi se calcinează 5 ore la 500°C şi 30 min la 900°C.

Activitatea catalizatorilor s-a determinat într-un microreactor integral, folosind pat fix de catalizator de 2 cm^3.

S-a folosit o fracţiune de butene concentrate, cu un conţinut de 98% total butene şi cu compoziţie 69% 1-butenă, 16% 2-*trans*-butenă şi 13% 2-*cis*-butenă.

Amestecul de reacţie, format din butene, aer şi vapori de apă, a fost preîncălzit la 460°C, înainte de intrare în stratul catalitic.

Produsele de reacţie gazoase s-au colectat şi s-au analizat cromatografic utilizînd o coloană cu o lungime de 2 m, folosind drept fază staţionară dimetilsulfolan pe celit şi ca eluent hidrogen.

Rezultate şi discuţii

Într-o primă serie de reacţii, a fost testată activitatea catalizatorilor cu compoziţia Sn/Sb = 1/1, obţinuţi din metale, respectiv din clorurile metalice, în modul menţionat. Rezultatele înscrise în tabelul 2 indică o activitate şi o selectivitate superioară a catalizatorilor obţinuţi din halogenuri de staniu şi stibiu, comparativ cu a celor preparaţi prin oxidarea acidă a metalelor, deşi conversiile butenei prezintă valori apropiate.

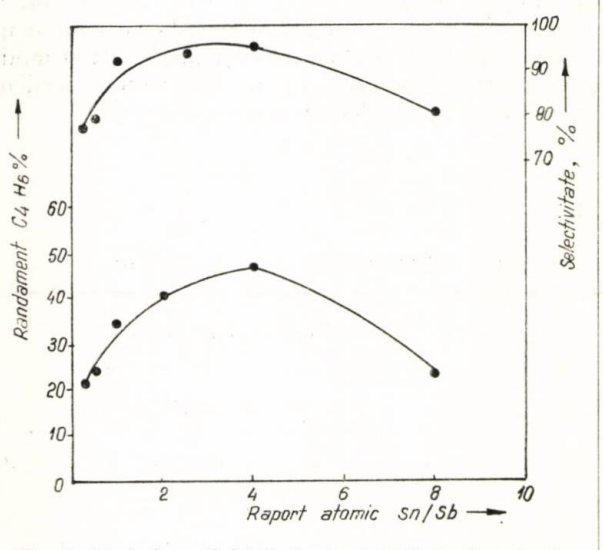


Fig. 1. Variaţia activităţii şi selectivităţii în funcţie de compoziţia catalizatorilor:
V_v C_4H_8 = 600 h^{-1}; temperatură 460°C; compoziţie de amestec reactant — raport molar C_4H_8 : aer : apă = 1:3,5:10

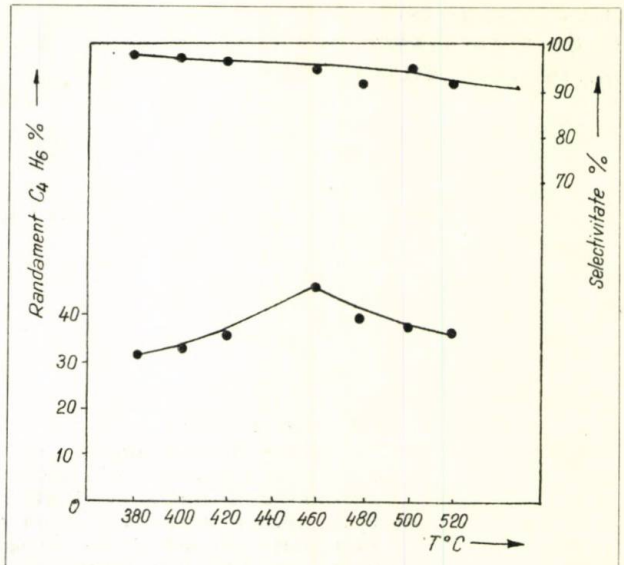


Fig. 2. Variaţia activităţii şi selectivităţii catalitice în funcţie de temperatura de reacţie:
catalizator Sn/Sb = 4; $V_v C_4H_8$ = 600 h^{-1}; compoziţie de amestec reactant-raport molar C_4H_8: aer: apă = 1:3,5:10

Tabelul 2

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR Sn/Sb = 1/1 OBŢINUŢI DIN METALE SAU CLORURI.
V_v RAPORTATĂ LA BUTENE = 600 h^{-1};
TEMPERATURĂ DE REACŢIE = 460°C
RAPORT MOLAR C_4H_8: AER: APĂ = 1:3,5:10

Catalizator	Randament, %	Conversie, %	Selectivitate, %
Sn/Sb = 1/1 din metale	27,44	33,46	82
Sn/Sb = 1/1 din cloruri	34,40	37,55	91,61

Pe baza acestor constatări preliminare, a fost studiată în continuare activitatea unor sisteme de catalizatori oxidici Sn—Sb formaţi prin precipitarea cu NH_4OH a clorurilor respective, urmărindu-se influenţa compoziţiei şi a parametrilor de regim asupra proprietăţilor catalitice. În figura 1 sînt redate variaţiile de randament în butadienă şi de selectivitate în funcţie de compoziţia catalitică exprimată ca raport atomic Sn/Sb pe un domeniu relativ larg, care include atît catalizatori cu exces de staniu, cît şi de stibiu.

Activitatea catalitică creşte progresiv odată cu micşorarea concentraţiei de stibiu şi creşterea celei de staniu din catalizator, prezentînd valori maxime, de 46,8%, pentru sistemul Sn/Sb = 4. Mărirea în continuare a concentraţiei de staniu are ca efect o scădere pronunţată a activităţii.

Variaţii de acelaşi sens le înregistrează şi valorile de selectivitate ale catalizatorilor.

Este cunoscut faptul că SnO_2 prezintă o bună activitate în dehidrogenarea oxidativă a butenei, dar este un catalizator neselectiv; Sb_2O_4 este selectiv, dar puţin activ. În acest sens pot fi interpretate valorile scăzute ale activităţii pentru sistemele cu conţinut

ridicat de stibiu, în domeniul de compoziție Sn/Sb = 0,25—1,00. Se remarcă, însă, faptul că o creștere mare a concentrației în SnO_2 nu are ca efect o mărire corespunzătoare a activității, ceea ce este o primă indicație asupra faptului că sistemul catalitic reprezintă o soluție solidă de oxid de stibiu în oxid de staniu, iar activitatea maximă este determinată de o anumită compoziție de fază, optimă din punct de vedere catalitic.

Efectuînd reacții cu catalizator cu compoziția Sn/Sb = 4, în condiții identice de viteză volumară, și folosind aceeași compoziție de amestec reactant, dar temperaturi diferite de reacție, s-a constatat că randamente maxime în butadienă se obțin pentru temperaturi de regim de 460°C (fig. 2).

Pe întregul domeniu de temperaturi studiat, cuprins între 380 și 520°C, selectivitatea scade ușor, fără să coboare sub valori de 90%.

Ținînd seamă de caracterul exotermic al reacției de oxidehidrogenare, s-a considerat că timpul de contact, respectiv viteza volumară, poate afecta sensibil randamentul în butadienă și selectivitatea în ceea ce privește transformarea materiei prime. Aceste rezultate sînt prezentate în figura 3. În aceste determinări s-a folosit un exces de aer pentru a asigura, chiar la viteze volumare mari, condiții favorabile de conversie a butenelor în butadienă.

Se constată că în domeniul de valori ale vitezei volumare cuprinse între 200 și 1000 h^{-1}, există două paliere distincte, și relativ constante, de activitate; unul, de maximă activitate, pînă la viteze volumare, de 400 h^{-1} și un altul, de activitate net inferioară, în zona vitezelor volumare mari. Pe tot domeniul investigat selectivitatea înregistrează creșteri mici, dar progresive, variind între 83 și 96%. Pe baza acestor rezultate, se poate aprecia că vitezele volumare mai mari decît 600 h^{-1} nu asigură timpul de contact necesar producerii reacției. Faptul că deși a existat în mediul de reacție un exces de oxigen față de valoarea stoichiometrică și că nu se sesizează scăderi ale

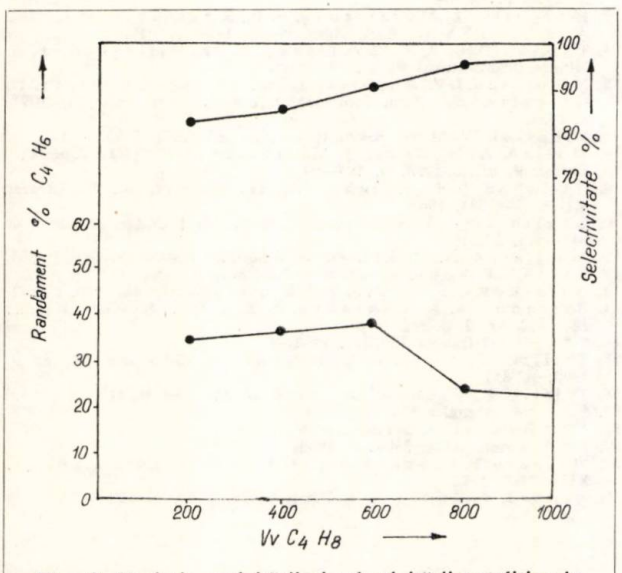


Fig. 3. Variația activității și selectivității catalitice în funcție de viteza volumară a butenelor:
catalizator Sn/Sb = 4; temperatură 460°C; compoziție de amestec reactant-raport molar C_4H_8: aer: apă = 1:5:10.

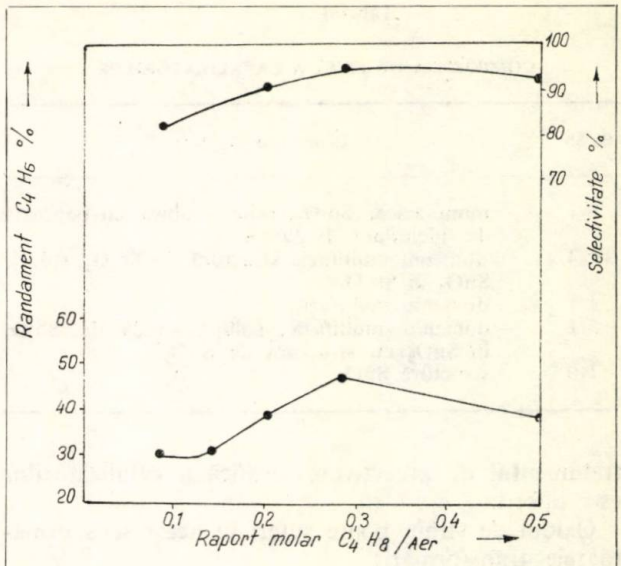


Fig. 4. Variația activității și selectivității catalitice în funcție de compoziția molară a amestecului reactant:
catalizator Sn/Sb = 4; temperatură 460°C; V_v C_4H_8 = 600 h^{-1}.

selectivității, constituie un argument în plus în sprijinul acestei observații.

Influența compoziției molare a amestecului reactant este ilustrată de rezultatele înscrise în figura 4. Determinările au fost făcute modificînd raportul C_4H_8/aer și menținînd constantă cantitatea de apă introdusă la o rație de 10 moli la un mol C_4H_8.

Rezultatele prezentate în figura 4 indică o creștere pro-gresivă a randamentului în butadienă, cît și a selectivității, odată cu mărirea raportului molar C_4H_8: : aer pînă la valoarea 0,3, care corespunde unei concentrații de aer puțin mai mare decît necesarul de oxigen stoichiometric pentru producerea reacției. Peste această valoare, selectivitatea rămîne practic constantă, dar randamentul înregistrează scăderi sensibile.

Într-o altă serie de reacții a fost determinată activitatea catalitică exprimată ca număr de moli C_4H_6/ /g.h.10^{-4} în funcție de presiunea parțială a butenei. S-a păstrat același raport molar aer : apă = 3,5 : 10 și o viteză volumară constantă a amestecului reactant. Presiunea parțială a butenei s-a variat prin adaos de azot. Din rezultatele experimentale redate în figura 5 se constată că activitatea variază liniar în funcție de presiunea parțială a butenei.

În ceea ce privește compoziția de fază a catalizatorilor studiați, ea variază odată cu raportul Sn/Sb și cu regimul de activare termică. Cristalitele fazei active rezultă prin înlocuirea cationilor de staniu cu cei de stibiu, în rețeaua de SnO_2. Rezultatele examenului de raze X sînt redate în tabelul 3.

Catalizatorii cu compoziția Sn/Sb sub raportul 0,25 reprezintă o soluție solidă de SnO_2 în Sb_2O_4, cu structură de Sb_2O_4; cei cu compoziție Sn/Sb = 5 sînt constituiți dintr-o soluție solidă de Sb_2O_4 în SnO_2, cu structură de SnO_2. Compozițiile catalitice intermediare prezintă o structură heterofazică.

Avînd în vedere stările de oxidare diferite pe care cationii de stibiu din rețeaua cristalină le pot avea în funcție de regimul de calcinare, este de așteptat ca activitatea catalitică să prezinte variații atunci cînd

Tabelul 3

COMPOZIȚIA DE FAZĂ A CATALIZATORILOR

Sn/Sb	Compoziție de fază
0/1	— monofazică, Sb_2O_4, celulă cubică cu perioada de identitate 10,298 Å
1/4	— domeniu multifazic structură de Sb_2O_4, soluție SnO_2 în Sb_2O_4
1/1	— domeniu multifazic
5/1	— domeniu multifazic, soluție solidă de Sb_2O_4 în SnO_2 cu structura de SnO_2
1/0	— structură SnO_2

tratamentul de preactivare termică a catalizatorilor este diferit.

Oxidul de stibiu poate suferi în acest sens următoarele transformări:

$$Sb_2O_5 \xrightarrow{400^\circ C} Sb_6O_{13} \xrightarrow{800^\circ C} Sb_2O_4 \xrightarrow{1200^\circ C} Sb_2O_3$$

Fără excepție, catalizatorii studiați prezintă o activitate maximă în cazul calcinării lor la 900°C timp de 30 min. și o activitate moderată cînd sînt calcinați la 500°C. Activitatea catalitică a fost practic nulă pentru sistemele catalitice calcinate la peste 1000°C.

Avînd în vedere seria de transformări pe care oxidul de stibiu o suferă la variații de temperatură, este posibil să afirmăm că în catalizatorii activi predomină Sb_2O_4, așa cum rezultă din analiza röntgenografică.

Pentru a verifica această constatare, autorii au preparat un catalizator cu compoziția Sn/Sb = 4, prin amestecarea oxizilor puri SnO_2 și Sb_2O_3. Acest catalizator, calcinat în mod identic cu toți ceilalți, 5 ore la 500°C și 30 min. la 900°C, a fost practic inactiv. Spectrele în IR ale catalizatorilor confirmă rezultatele analizei cu raze X.

Catalizatorii calcinați la 500°C, cu raport atomic Sn/Sb = 0/1, prezintă benzi de absorbție la 445, 555 și 785 cm^{-1}, caracteristice pentru Sb_2O_5.

Catalizatorii cu compoziția Sn/Sb = 1/4; 1/2 și 1/1 prezintă benzi la 440 și 745 cm^{-1} identice cu cele observate în cazul catalizatorului Sn/Sb = 0/1, calcinat la 900°C, cît și la 620 și 675 cm^{-1}, caracteristice pentru SnO_2.

Spectrul probei cu compoziția Sn/Sb = 5/1 este analog cu spectrul SnO_2.

Pe baza acestor rezultate se poate presupune că sistemele catalitice studiate participă în procesul de oxidehidrogenare a butenelor nu printr-un mecanism redox, ci printr-un mecanism superficial, sursa de oxigen reactiv fiind oxigenul chemosorbit și activat pe defectele cationice de stibiu ale rețelei catalitice.

Acești catalizatori conțin cationi care își pot modifica cu ușurință starea de oxidare și cifra de coordinație în urma unor variații ale compoziției amestecului reactant și sub influența unor regimuri termice anumite de preactivare. Astfel de modificări aduc perturbații în ceea ce privește energia de stabilizare a cîmpului cristalin și a cîmpului liganzilor și, implicit, au influență asupra activității centrilor catalitici. O anumită compoziție de fază, caracterizată prin activitate catalitică optimă, necesită totodată o nestoichiometrie a rețelei, parametru important pentru obținerea unor bune performanțe catalitice.

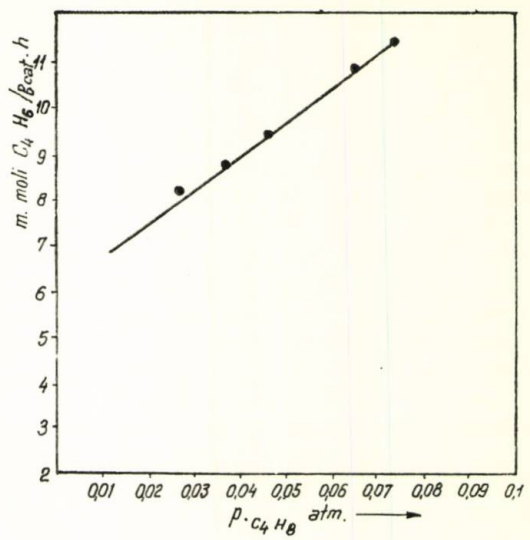


Fig. 5. Variația activității catalitice funcție de presiunea parțială a butenei:
catalizator Sb/Sn = 4; temperatură 460°C; V_v amestec reactant total 5 400 h^{-1}.

Bibliografie

1. Adams, C. R., Voge, H. H., Morgan, C. Z., Armstrong, W. E., J. Catalysis 3, nr. 4, 1964, p. 379.
2. Batist, Ph. A., Lippens, B. C., Schmit, G. C. A., J. Catalysis 5, 1966, p. 55—64.
3. Margolis, L. Molaiarova, E. P., Roginskii, S. Z., Izv. Akad. Nauk. S.S.R. Otdel Khim. Nauk. 1954, p. 958.
4. Tailingolid, A. L., Tiuriaeva, M. Ia., Filipenco, F. S. Himiea promîșlenosti 9, nr. 11, 1965.
5. Nicolescu, I. V., Angelescu, Em., Grigoriu, I. Crișan, T., Grigoriu, E. Chim. Ind. Génie Chimique **104**, nr. 14, 1971, p. 1731.
6. Sachtler, W. M. N. Rech. trav. chim. **82**, nr. 2, 1963, p. 243.
7. Malian, A. N., Bacși, I. M., Ghelbstein, A. J., Kinetika i Kataliz **9**, nr. 3, 1968, p. 585—94.
8. Callahan, L. J., Heights, B., Grasselli, K. R., Brevet S.U.A. 3445521, 1969.
9. Ghelibstein, A. N., Stroeva, S. S., Medj. Congr. po Katalizu, Moscova, **22**, 1968.
10. Mallian, A. N., Baksi, Yu. M. Kinetika i Kataliz, **9**, 1968, p. 585.
11. Sukin, V. P., Veniamino, S. A. Kinetika i Kataliz, **11**, 1970, p. 1236
12. Boreskov, G. K., Sukin, V. P. Kinetika i Kataliz, **11**, 1970, p. 1242.
13. Bartanov, A. A., Cekysova, X. Z., și colab. Kinetika i Kataliz, **13**, 1972, nr. 3, p. 792—5 p.
14. * * * Brevet francez 1302577, 1962.
15. Trifiro, F., Villa, P. L., Pasquon J. Chim. Ind. **52**, nr. 9, 1970, p. 857.
16. Trifiro, F., Pasquon J. J. Catalysis, **12**, 1969, p. 412.
17. * * * Brevet englez 3308195, 1973.
18. * * * Brevet S.U.A. 3414631, 1968
19. * * * Brevet S.U.A. 3390202, 1968.
20. Massoth, F. E., Scrabina, D. A., și colab. Kinetika i Kataliz, XIII, 2385, 1972.
21. Renard, J., Jnnes A. J. Catalysis, **30**, 1973, p. 128—130.

IOANA ONACA
MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
ION SOLACOLU

Activarea cu metale de tranziție a unor electrozi de gaz din nichel

D.C. 621.3.032.2

The possibility of activating the nickel anodes with salts or oxides of the transition metals (Ti, Mn, Zr, V, Cr, W, Co, Cu) has been studied. The activation has been made either by mixing the powders before sinterization or by impregnating the synterized nickel electrodes. The performances of the electrodes have been studied by comparing the electrical characteristics of some hydrogen-oxygen piles. The best results have been obtained with the anodes activated with ammonium wolframate and cobalt acetate. The effect of the variation orf woking parameters (hydrogen overpressure, temperature and concentration of the electrolyte) on the performances of a pile of the hydrogen-oxygen type with nickel anode activated with ammonium wolframate and cobalt acetate and silver cathode has been studied. The optimum values i.e. 400—500 mm Hg, 79—82°C and 6.5—6.7N respectively have been established. Under these conditions, the performances of the pile are: apparent current density 300 mA/sq cm, maximum power density 110 mW/sq cm (referred to the external surface of the anode).

Îmbunătățirea performanțelor electrozilor de gaz este legată atît de realizarea unor structuri microgeometrice cît mai adecvate, cît și de mărirea activității intrinsece locale, prin utilizarea de electrocatalizatori. Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat efectul variației parametrilor de realizare (presiune de comprimare, temperatură și timp de sinterizare) asupra performanțelor unor anozi din nichel de tip DSK, în reacția de oxidare a hidrogenului în mediu de KOH. S-au stabilit valorile optime la care electrozii de gaz (cu o microstructură adecvată) prezintă polarizări minime. Deoarece performanțele maxime nu au atins valori prea ridicate (densitate de curent medie 60 mA/cm^2 și putere maximă 25 mW/cm^2), s-a încercat ameliorarea lor prin introducerea unor electrocatalizatori în rețeaua de nichel a electrozilor.

În această lucrare autorii și-au propus să studieze efectul diferiților electrocatalizatori și să stabilească valorile optime ale parametrilor de funcționare pentru o pilă de tip hidrogen-oxigen cu anod din nichel activat și catod din argint.

1. Catalizatori pentru electrooxidarea hidrogenului în mediu de KOH

Studii recente [2] au stabilit că activitatea electrocatalitică este determinată de factori geometrici (structura cristalină, distanța reticulară, distanța dintre centrii activi, defecte de rețea) și de factori electronici (lucru de extracție, caracter *d)*. Studiul efectului lucrului de extracție a electronului asupra valorii curentului de schimb a permis clasificarea metalelor de tranziție în trei grupe: cu supratensiune ridicată (Cd, Tl, Pb, In, Ge, Sn, Hg), mijlocie (Ti, Zr, Al, Be, Nb, Ta, Mo, Cu, W, Co, V, Fe, Ni, Au, Mn) și redusă (Rh, Pd, Pt, Ir). Acestora le corespund etape lente diferite, respectiv, descărcare, desorbție și recombinare lentă [3, 4]. S-a observat că entalpia de adsorbție (tăria legăturii metal-hidrogen) descrește cu procentul de vacanțe *d.* Studiul efectului entalpiei de adsorbție asupra supratensiunii hidrogenului [5] a permis clasificarea metalelor de tranziție în două grupe: cu supratensiune ridicată (Pb, Hg, Tl) și moderată sau redusă (Be, Al, Ta, Ga, Nb, Mo, Cu, Co, Cd, Fe, Ni, W, Au, Pt, Rh, Pd).

Considerente economice i-au determinat pe autori ca drept electrocatalizatori pentru activarea electrozilor de gaz din nichel să aleagă metale de tranziție caracterizate prin supratensiune mijlocie și legături metal-hidrogen relativ slabe (Ti, Mn, Zr, V, Cr, Co, Cu).

2. Partea experimentală

2.1. *Condiții pentru realizarea electrozilor*

Condițiile optime pentru realizarea electrozilor de tip DSK sînt: comprimare la 4,6.10^8 N/m^2 și sinterizare la 700°C, în atmosferă de hidrogen, timp de 30 min. [1]. Compoziția amestecului de pulberi: 25% nichel (din Ni carbonil), 50% carbonat de nichel, 25% acid oxalic (electrozi martor, *M).*

2.2. *Activarea electrozilor*

M e t o d a 1. Introducerea substanței catalitic active în amestecul de pulberi (înainte de presare și sinterizare).

— S-au realizat electrozi prin presarea unor pulberi 15% nichel (din Ni carbonil), 50% carbonat de nichel, 25% acid oxalic, 10% substanță de activare [TiO_2, MnO_2, ZrO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, $(NH_4)_2WO_4$, $Co(CH_3COO)_2$, $(NH_4)_2WO_4 + Co(CH_3COO)_2$, NH_4VO_3). Electrozii au fost notați, respectiv, A 1. — A 9.

— S-au realizat electrozi prin presarea unor pulberi 25% nichel (din Ni carbonil), 40% carbonat de nichel, 25% acid oxalic, 10% substanță de activare [$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $(NH_4)_2WO_4$, $Co(CH_3COO)_2$, NH_4VO_3, TiO_2, MnO_2, ZrO_2, V_2O_5, Cr_2O_3]. Electrozii au fost notați, respectiv, B 1 · B 9.

Numai electrozii A 8, B 1, B 2, B 3 și B 4 au prezentat o rezistență mecanică suficientă pentru studiul lor electrochimic.

M e t o d a 2. Impregnarea electrozilor de gaz din nichel (M) după sinterizare cu o soluție a unei sări a metalului catalitic activ [0,3 M NH_4VO_3, 1 M $Co(CH_3COO)_2$, 0,3 M $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]. După impregnare, electrozii au fost încălziți în atmosferă de hidrogen, 1 oră la 400°C. Electrozii au fost notați, respectiv, Cl. . . C3.

2.3. *Determinări de structură și porozitate*

Gradul de sinterizare și structura suprafeței electrozilor au fost examinate cu un microscop metalografic tip IOR—MC.1 (mărire 500X). Porozitatea totală a fost determinată prin cîntărire înainte și după impregnare cu toluen.

2.4. *Determinarea performanțelor anozilor în pile de tip hidrogen—oxigen*

Studiul eficienței activării electrozilor s-a efectuat prin compararea performanțelor realizate de pile de tip hidrogen-oxigen.

S-a realizat în laborator sursa:

(—) (Ni) $H_2/KOH/O_2$ (Ag) (+)

Anod — electrod de gaz din nichel sau nichel activat. Catod — electrod de gaz din argint, cu porozitate totală de 30,5% [6]. Concentrația electrolitului: 6 N. Temperatura de lucru: 25°C. Suprapresiunea gazelor (H_2, O_2): 400 mm Hg.

S-au trasat curbele de descărcare pe rezistență variabilă într-un montaj descris anterior [7], utilizînd: un milivoltmetru tip Radiometer 22 (precizie ± 1 mV), un miliampermetru tip DU 20 (precizie ± 1%), o cutie cu rezistențe decadică (precizie ± 0,1 Ω).

2.5. *Stabilirea parametrilor optimi de funcționare*

Parametrii de funcționare ai unei pile de tip hidrogen-oxigen cu anod (A 8) din nichel activat cu $(NH_4)_2WO_4 + Co(CH_3COO)_2$ și catod din argint au fost variați: suprapresiunea hidrogenului: 400—500 mm Hg (în trepte de 100 mm Hg, precizie ± 2 mm Hg), concentrația electrolitului: 5N — 7N (trepte de 1 mechiv. cm^{-3}, precizie ± 0,005 mechiv. cm^{-3}), temperatura de lucru: 60—80°C (trepte de 10°C, precizie ± 0,1°C).

3. Rezultate și discuții

3.1. *Caracteristici structurale*

Examenul microscopic al electrozilor a arătat un grad avansat de sinterizare și o repartiție uniformă a porilor. Porozitatea totală medie a electrozilor a fost: electrozii de tip M — 58,2%, de tip A — 60,5%, de tip B — 57,3%, de tip C — 57,9%.

Rezistența mecanică redusă a electrozilor de tip A se explică prin faptul că substanța catalitic activă a înlocuit 10% din nichel din Ni carbonil (scheletul de rezistență al electrodului). Electrozii de tip B, activați prin înlocuirea a 10% din carbonatul de nichel, au avut o bună rezistență mecanică, atunci cînd s-au folosit pentru activare săruri ale metalelor de tranziție. Activarea cu oxizi nu este recomandabilă, structurile poroase obținute neavînd rezistență mecanică suficientă.

3.2. *Eficiența adaosurilor de activare*

Caracteristicile electrice ale pilelor de tip hidrogen-oxigen (tabelul 1) au fost calculate prin interpretarea curbelor de descărcare E-i, după o metodă propusă de G i l l v a r r y și S l a u g h t e r [8].

Datele din tabelul 1 arată că activarea prin metoda 1 a condus la obținerea unor performanțe superioare (electrod B1 — i_m = 76,3 mA/cm², P_{max} = 33,7 mW/cm², electrod C3 — i_m = 64 mA/cm², P_{max} = 26,2 mW/cm² sau electrod B3 — i_m = 84,4 mA/cm², P_{max} = 37,7 mW/cm², electrod C2 — i_m = 69,8 mA/cm², P_{max} = 32,6 mW/cm²).

Cele mai bune performanțe se obțin prin activarea electrozilor cu wolframat de amoniu (B2) — i_m = = 88,4 mA/cm², P_{max} = 40,7 mW/cm², cu acetat de cobalt (B3) — i_m = 84,4 mA/cm², P_{max} = 37,7 mW/cm² și cu amestec de wolframat de amoniu și acetat de cobalt (A8) — i_m = 95,7 mA/cm², P_{max} = 32 mW/cm². (În cazul electrozilor neactivați (M), i_m =

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ELECTRICE ALE PILEI DE COMBUSTIE DE TIP HIDROGEN-OXIGEN CU ANOZI DIN NICHEL ȘI CATOZI DIN ARGINT

Tipul anodului	Tensiuni electrice: totală $E_t = -\Delta H/zF$, mV	Tensiuni electrice: ideală $E_i = -\Delta G/zF$, mV	Tensiuni electrice: reală E_r, mV	R, ohm	Densitate de curent aparentă medie, $i_m = \frac{1}{2} E_i^2/E_t \cdot R$, mA/cm²	Putere maximă, $P_{max} = i_m^2 \cdot R$, mW/cm²	Tensiune electrică medie, $E_m = E_r - i_m \cdot R$, mV	Randament de conversie mediu, $\eta_m = (E_i - E_r) \cdot 100/2E_t$, %
M	1 230	970	735	5,35	68,7	25,2	367,5	29,87
A 8	1 230	965	670	3,5	95,7	32,0	335,0	27,23
B 1	1 230	1 100	885	5,8	76,3	33,7	503,0	35,97
B 2	1 230	1 025	920	5,2	88,4	40,7	460,0	37,40
B 3	1 230	1 055	895	5,3	84,4	37,7	447,5	36,58
B 4	1 230	975	745	5,3	70,3	26,2	372,5	30,28
C 1	1 230	1 000	750	5,9	63,5	23,8	375,0	30,49
C 2	1 230	1 080	935	6,7	69,8	32,6	467,5	38,00
C 3	1 230	980	820	6,4	64,0	26,2	410,0	33,33

= 68,7 mA/cm², P_{max} = 25,2 mW/cm²). Toate valorile sînt raportate la suprafaţa exterioară a anodului.

Eficienţa adaosurilor de activare (fig. 1) descreşte în ordinea: wolframat de amoniu > acetat de cobalt > carbonat bazic de cupru > vanadat de amoniu.

3.3. *Optimizarea funcţionării unei pile de tip hidrogen—oxigen*

În scopul stabilirii parametrilor optimi de funcţionare pentru o pilă de tip hidrogen-oxigen, cu anod din nichel activat cu wolframat de amoniu şi acetat de cobalt (A8) şi catod din argint, s-au trasat curbele de descărcare E—i în diferite condiţii de lucru şi s-au calculat caracteristicile electrice ale pilei (tabelul 2).

Datele din tabelul 2 au fost testate prin analiză dispersională pentru stabilirea semnificaţiei efectului variaţiei parametrilor de lucru [9]. S-a ales un model cu trei factori (A = suprapresiunea hidrogenului, B = temperatura, C = concentraţia electrolitului) şi cu două (400, 500 mm Hg), trei (60, 70, 80°C) şi, respectiv, trei (5N, 6N, 7N) niveluri. Rezultatele au arătat că efectul variaţiei factorului A (suprapresiune) şi al interacţiunilor de ordinul doi AB (suprapresiune-temperatură) şi AC (suprapresiune-concentraţie) nu este semnificativ. Analiza dispersională a pus în evidenţă caracterul semnificativ al efectului variaţiei temperaturii (B) asupra densităţii de curent medii (i_m) şi a puterii maxime (P_{max}) şi al efectului variaţiei temperaturii (B), concentraţiei (C) şi interacţiunii temperatură-concentraţie (BC) asupra randamentului de conversie mediu (η_m). Valoarea relativ redusă a dispersiei datorate factorilor întîmplători (dispersia reziduală) indică precizia satisfăcătoare a datelor experimentale şi caracterul nesemnificativ al interacţiunii de ordinul trei (ABC).

Rezultatele au pus în evidenţă un domeniu optim de funcţionare în domeniul 70°C — 6N.

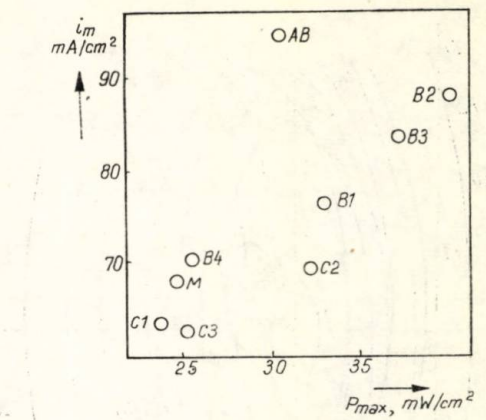


Fig. 1. Performanţele pilelor de combustie de tip hidrogen-oxigen cu anod din nichel activat şi catod din argint.

Valorile calculate pentru intervalul de încredere a datelor experimentale (prag de semnificaţie, α = 0,1) sînt:

— i_m, ± 14,6 mA/cm²
— P_{max}, ± 6,1 mW/cm²
— η_m, ± 0,4%

Pentru stabilirea valorilor optime ale parametrilor de lucru, s-a efectuat un studiu de optimizare a pilei de combustie studiate. Funcţiile care descriu relaţiile dintre variabilele dependente semnificative — temperatura (x_1) şi concentraţia (x_2) — şi variabilele dependente (y) — i_m, P_{max}, η_m — sînt de forma [10]:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Calculul coeficienţilor funcţiilor de regresie ($b_0 \cdots b_{22}$) s-a efectuat [9] pornind de la datele obţinute într-un program de $3^2 = 9$ experienţe factoriale (un

Tabelul 2

PERFORMANŢELE PILEI DE COMBUSTIE HIDROGEN—OXIGEN ÎN DIFERITE CONDIŢII DE LUCRU

Condiţii de lucru			Tensiuni electrice			R, ohm	Densitate de curent aparentă medie $i_m = \frac{1}{2} E_i^2/E_t.R$, mA/cm²	Putere maximă $P_{max} = i_m^2 \cdot R$, mW/cm²	Randament de conversie mediu $\nu_m = (E_i - E_r) \cdot 100/2E_t$, %
temperatură, °C	concentraţie, N	ΔP_{H_2}, mmHg	totală $E_t = -\Delta H/zF$, mV	ideală $E_i = -\Delta G/zF$, mV	reală E_r, mV				
60	5	400	1 200	960	690	2,4	143,7	49,6	28,75
		500	1 200	950	695	2,45	141,9	49,3	28,95
	6	400	1 200	950	675	2,15	157,0	53,0	28,12
		500	1 200	935	660	2,2	150,0	49,5	27,50
	7	400	1 200	920	700	2,15	162,8	57,0	29,17
		500	1 200	925	720	2,3	156,5	56,3	30,00
70	5	400	1 190	980	700	1,35	259,3	90,7	29,41
		500	1 190	970	695	1,25	282,5	98,2	29,20
	6	400	1 190	980	715	1,3	275,0	98,3	30,04
		500	1 190	975	710	1,3	273,1	96,9	29,83
	7	400	1 190	985	715	1,35	264,8	94,7	30,04
		500	1 190	975	715	1,45	246,5	88,1	30,04
80	5	400	1 180	985	735	1,25	294,0	108,0	31,14
		500	1 180	985	730	1,3	280,7	102,5	30,93
	6	400	1 180	985	765	1,15	306,0	117,0	32,41
		500	1 180	985	750	1,25	300,0	112,5	31,78
	7	400	1 180	975	740	1,1	308,4	114,1	31,36
		500	1 180	970	750	1,2	312,5	117,2	31,78

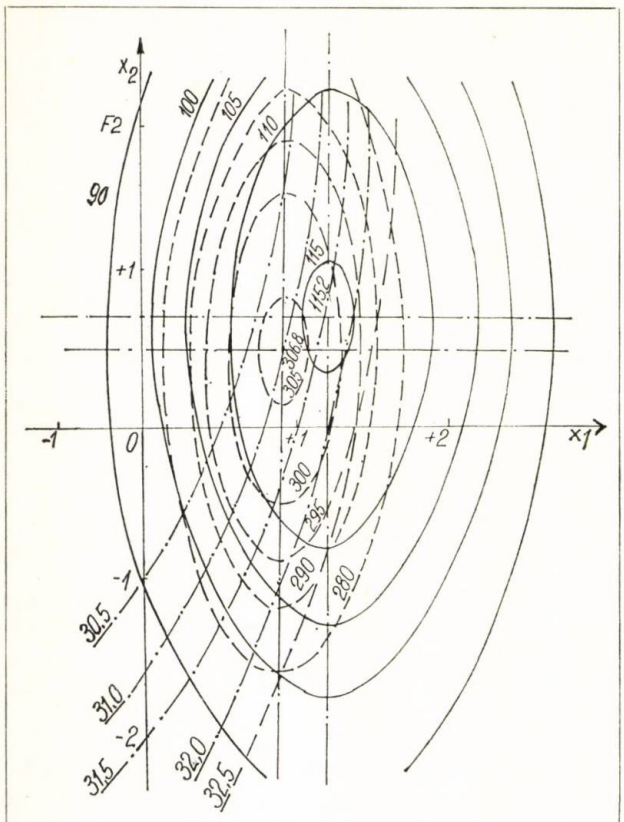


Fig. 2. Curbele de răspuns în planul celor doi parametri cu efect semnificativ (ΔP_{H_2}, ΔP_{O_2} = 400—500 mm Hg):

—·—·— η_m ($y = 29{,}6 + 1{,}4x_1 + 0{,}667x_2 - 0{,}02x_1x_2 + 0{,}433x_1^2 + 0{,}133x_2^2$)

— — — — i_m ($y = 270{,}6 + 74{,}15x_1 + 4{,}1x_2 + 1{,}6x_1x_2 - 40{,}7x_1^2 - 5{,}7x_2^2$)

——— P_{max} ($y = 96{,}17 + 29{,}7x_1 + 2{,}4x_2 + 0{,}825x_1x_2 - 12{,}3x_1^2 - 2{,}4x_2^2$)

sistem ortogonal de experienţe, simetric faţă de un punct central, ale cărui coordonate au fost stabilite prin analiză dispersională — 70°C, 6N). S-a considerat că unităţile de deplasare de 10°C şi, respectiv, 1 mechiv.cm^{-3} sînt caracteristice efectului variaţiei parametrilor de lucru. Valorile codificate ale variabilelor independente corespund la:

$-1 = 60°C$; $0 = 70°C$; $1 = 80°C$ (pentru x_1)

$-1 = 5N$; $0 = 6N$; $1 = 7N$; (pentru x_2)

Pentru verificarea valabilităţii funcţiilor de regresie s-au calculat valorile y_{calc} pentru fiecare combinaţie temperatură-concentraţie şi s-a verificat abaterea valorilor calculate de la cele observate experimental (s-a verificat liniaritatea funcţiilor de regresie). Pentru toate caracteristicile electrice valorile factorului $F = s_1^2/s_r^2$ sînt mai mici decît cele ale factorului F_x corespunzător unui prag de semnificaţie $\alpha = 0{,}1$ [6]. S-a acceptat ipoteza de zero şi s-a tras concluzia că funcţiile de regresie stabilite descriu în mod satisfăcător relaţiile dintre variabile în domeniul optim de lucru.

Prin egalarea cu zero a derivatelor parţiale ale funcţiilor de regresie în raport cu cele două varabile independente, se obţine cîte un sistem de ecuaţii liniare pentru fiecare caracteristică electrică. Rezolvarea acestora duce la stabilirea valorilor optime ale variabilelor independente, la care caracteristicile electrice ale pilei sînt maxime.

Cu ajutorul funcţiilor de regresie s-au trasat curbele de răspuns în planul celor doi parametri cu efect semnificativ, pentru i_m, P_{max} şi η_m (fig. 2).

Din examinarea figurii 2 se constată că centrele curbelor de răspuns P_{max} şi i_m sînt apropiate (6,7N —82°C, respectiv, 6,5N —79°C). Diferenţa dintre aceste două puncte nu este semnificativă: valoarea P_{max}, corespunzătoare coordonatelor centrului curbelor i_m, este 113,9 mW/cm^2, iar valoarea i_m, corespunzătoare coordonatelor centrului curbelor P_{max}, este 301,7 mA/cm^2. Diferenţa faţă de valorile maxime (115,2 mW/cm^2, respectiv, 306,8 mA/cm^2) nu este semnificativă (valorile intervalelor de încredere sînt $\pm$ 6,1 mW/cm^2, respectiv, $\pm$ 14,6 mA/cm^2).

Pentru aceste coordonate, valoarea η_m este de 31,5%, apropiată de valoarea maximă de 32,1%.

Valorile optime ale parametrilor de funcţionare sînt: suprapresiunea gazelor 400—500 mm Hg, temperatura 79—82°C, concentraţia KOH 6,5 N —6,7 N. În aceste condiţii, performanţele pilei de combustie sînt: $i_m \sim 300$ mA/cm^2, $P_{max} \sim 110$ mW/cm^2, $\eta_m \sim$ $\sim 31{,}5\%$.

4. Concluzii

Activarea electrozilor de gaz din nichel cu oxizi ai metalelor de tranziţie (Ti, Mn, Zr, V, Cr) nu este recomandabilă. Rezultate bune s-au obţinut în cazul utilizării sărurilor metalelor de tranziţie, care se descompun la o temperatură inferioară celei de sinterizare (700°C). Electrozii de gaz din nichel activaţi prin impregnare cu săruri ale metalelor de tranziţie prezintă performanţe mai slabe decît cei activaţi prin amestecarea pulberilor înainte de sinterizare. Cele mai bune rezultate s-au obţinut prin activare cu wolframat de amoniu şi acetat de cobalt.

Studiul de optimizare a unei pile de combustie de tip hidrogen—oxigen cu anod din nichel activat şi catod din argint a permis stabilirea valorilor optime ale parametrilor de funcţionare: suprapresiunea gazelor: 400—500 mm Hg, temperatura: 79—82°C, concentraţia KOH: 6,5N — 6,7N. În aceste condiţii, caracteristicile electrice ale pilei de combustie sînt: densitate de curent medie: aprox. circa: 300 mA/cm^2, putere maximă: circa 110 mW/cm^2, randament de conversie mediu: 31,5%.

Bibliografie

1. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M., şi Onaca, I., Rev. Chimie, **25**, 1974, p. 887.
2. Bockris, J. O'M., Devanathan, M. A. V., şi Müller, K., Proc. Roy. Soe., **A274**, 1963, p. 55.
3. Kalberlach, A., şi Winsel, A., Ber. Bunsengsns physik. Chem., **68**, 1964, p. 250.
4. Munson, R. A., J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 727.
5. Burshtein, R. H. Pshenichnikov, A. G., Shabirov, F. Z., ş Juravleva, V. N., Elektrokhimiya, **4**, 1968, p. 13.
6. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I., şi Solacolu, I., Rev. Chimie, **26**, 1975, nr. 7, p. 555.
7. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I., şi Solacolu, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 767.
8. Gillvarry, J. J., şi Slaughter, J., Elektrochim. Acta, **8**, 1963, p. 711.
9. Box, G. E. P., şi Draper, N. R., „Evolutionary Operation", J. Wiley & Sons Inc., New York, 1965, p. 63.

* * *

LIVIU ONICIU
MIRCEA OLARU

Pilă de combustie amalgam de sodiu-oxigen, destinată recuperării parțiale a energiei electrice cheltuite pentru electroliza saramurii în celule cu catod de mercur

D.C. 621.352.6

The paper presents the results obtained in laboratory, with a sodium amalgam-oxygen fuel cell, made for recovering a part of the energy consumed in the electrolysis of aqueous NaCl solution. The specific power of 166 mW/cm² is a good performance, but its transposition to industrial scale needs further investigations.

Pilele de combustie constituie convertizoare electrochimice de energie mult studiate datorită caracteristicilor lor interesante. Ele se disting printr-o serie de avantaje nete față de sursele convenționale, și anume: evitarea filierei clasice indirecte (energie calorică — energie mecanică — energie electrică) supusă limitării Carnot, lipsa efluenților poluanți, densități de energie și putere (masice și volumice) mari, randament de conversie deosebit de ridicat, funcționare silențioasă, lipsa părților mecanice mobile supuse uzurii prin frecare etc. Realizările din ultimii ani deschid perspective deosebit de promițătoare pentru lărgirea domeniului de aplicații ale pilelor de combustie. Dacă pînă nu de mult acestea se utilizau doar ca surse mobile sau fixe, de putere mică și mijlocie (S.U.A. R. F. Germania, Franța, Japonia etc.), în 1975 firma Pratt & Whitney Aircraft a construit o centrală electrică de pile de combustie hidrogen-oxigen cu o putere de 26 MW [1]. Firma avea comenzi pentru 56 centrale, urmînd ca pînă în 1985 să dispună de o capacitate constructivă pentru 600 de unități similare.

Pilele de combustie se pot clasifica după diverse criterii; ele pot fi acide, alcaline sau neutre, după electrolitul utilizat; reci, calde sau fierbinți, după temperatura de funcționare; cu combustibil gazos sau lichid etc. În cele ce urmează se va descrie o pilă de combustie alcalină, alimentată cu amalgam de sodiu (rezultat la electroliza saramurii cu catod de mercur) și oxigen a cărei schemă este redată în figura 1; ea poate fi simbolizată prin următorul lanț electrochimic [2]:

$$NaHg_x \,/\, Na^+,\ H_2O,\ OH^- \,/\, O_2 \qquad (1)$$

Reacțiile potențial-active sînt:

la anod:

$$4\,NaHg_x - 4\,e^- \rightarrow 4\,Na^+ + 4xHg \qquad (2)$$

la catod:

$$O_2 + 2H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \qquad (3)$$

iar reacția electromotric-activă, globală:

$$4\,NaHg_x + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,NaOH + 4xHg \qquad (4)$$

Electrodul de amalgam este o placă de oțel inoxidabil, udată de amalgamul care este alimentat la partea superioară, printr-un sistem de capilare fine, și care curge prin cădere liberă sub forma unei pelicule. Potențialul-standard al sodiului în amalgam este doar —1,957 V/EHN, față de —2,714 V/EHN, cît este cel al sodiului pur. Deși această valoare este net inferioară potențialului reversibil al hidrogenului în soluție alcalină, descărcarea acestuia nu are loc, datorită supratensiunii η excepțional de mari pe mercur ($\eta = -0{,}85$ V, la pH = 14 și temperaturi cuprinse între 50 și 70°C). Electrodul de oxigen (catodul pilei) este confecționat din cărbune activ, pe care se depune argint ca electrocatalizor. Fața orientată spre oxigen este acoperită cu un strat hidrofob, de obicei o peliculă de teflon. Performanțele înregistrate cu pilele de combustie amalgam de sodiu-oxigen/aer sînt remarcabile. Astfel, Yeager [3] a obținut densități de curent de circa 200 mA/cm², la 1,42 V și, respectiv, 100 mA/cm², la 1,66 V, folosind amalgam cu un conținut de 0,52% sodiu și electrolit NaOH 5,1 M, la 25°C; LeDuc, Kourilo și Lurie [4] au realizat o pilă ce debita 107,44 mA/cm², la peste 1,3 V, iar Schwabe și Gäbler [5] au atins 100 mA/cm², cu o tensiune la borne de 1,45 V, lucrînd la 50°C și utilizînd ca electrolit NaOH 25%. Dintre avantajele specifice acestui tip de pilă de combustie ar fi de amintit supratensiunea globală mică (aproximativ 0,2 V, la 100 mA/cm²), viteza redusă de autodescărcare și stabilitatea apreciabilă de funcționare în timp, precum și tensiunea la borne deosebit de ridicată în comparație cu majoritatea celorlalte sisteme electrochimice care folosesc apa ca solvent.

Elaborată inițial în scopuri militare secrete (servind, probabil la înlocuirea bateriilor de acumulatoare, de pe submarine [6]), pila de combustie amalgam de sodiu-oxigen/aer a devenit deosebit de interesantă în ultimul timp prin perspectiva recuperării parțiale a energiei electrice cheltuite în electroliza saramurii în celule cu catod de mercur. Acest procedeu de electroliză modern se caracterizează printr-o înaltă puritate a produșilor de reacție; în plus, fluxul tehnologic este mai ușor de mînuit decît la electroliza

în celule cu diafragmă. Există, totuşi, două aspecte care dezavantajează electroliza cu catod de mercur şi care explică faptul că acest procedeu nu a luat locul, în întregime, electrolizei în celule cu diafragmă. În primul rînd, pierderile inevitabile de mercur, care cu timpul se infiltrează în pînza freatică, reprezintă un aspect ce trebuie luat în considerație. În al doilea rînd, electroliza în celule cu catod de mercur implică un consum suplimentar de energie electrică. Să considerăm următoarele trei sisteme [7]:

$$NaHg_x/H_2O/Cl_2 \qquad (5)$$

$$Na^+_{aq},\ OH^-_{aq}/H_2/xHg/Cl_2 \qquad (6)$$

$$Na^+_{aq}/Cl^-_{aq}/xHg \qquad (7)$$

aşezate în ordinea descrescătoare a nivelurilor lor energetice, astfel încît trecerea de la sistemul (5) spre (6) şi apoi spre (7) se efectuează prin reacţii exoterme. În celulele cu diafragmă are loc trecerea de la sistemul (7) la (6), mercurul fiind înlocuit cu grafit şi, admiţînd reversibilitatea termodinamică, cheltuiala de energie este dată de travaliul electric dependent de FEM de electroliză şi de supratensiunea de electroliză.

În celula cu catod de mercur se trece în prima etapă de la (7) la (5), ceea ce necesită o cheltuială de energie mai mare pentru electroliza aceleiaşi cantităţi de saramură. O parte din excesul de energie acumulat în sistemul (5) este eliberată sub formă de căldură, a cărei recuperare este, în general, neeconomică în varianta convenţională a procesului de dezamalgamare, prin trecerea de la sistemul (5) la (6). Dacă poluarea cu mercur poate fi minimizată, printr-o serie de soluţii tehnologice, consumul suplimentar de energie la electroliza în celule cu catod de mercur nu poate fi evitat. În contextul actual al economiei de energie, aceste aspecte capătă o pondere atît de mare, încît în Japonia, de exemplu, s-a alcătuit un

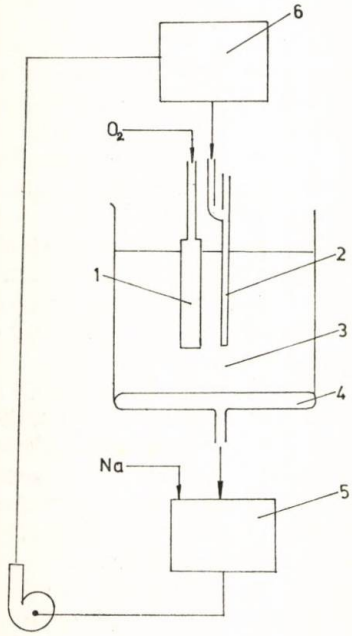


Fig. 1:
1 — electrod de oxigen; *2* — electrod de amalgam; *3* — electrolit; *4* — amalgam de sodiu; *5* — rezervor inferior; *6* — rezervor superior.

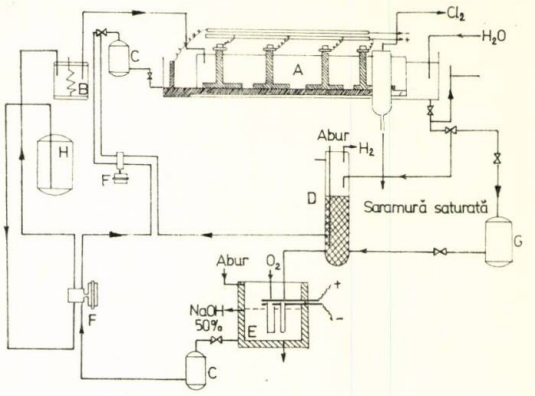


Fig. 2:
A — celulă de electroliză; *B* — preîncălzitor pentru saramură; *C* — vas tampon pentru saramură; *D* — dezamalgamator convenţional cu abur; *E* — pilă de combustie $NaHg_x$ — oxigen; *F* — pompe; *G* — rezervor pentru amalgam; *H* — vas de depozitare a saramurii.

program de renunţare treptată la electroliza cu catod de mercur şi de trecere în totalitate la electroliza cu diafragmă [8].

Dar, în acelaşi context, capătă o deosebită importanţă studiul posibilităţilor de recuperare a energiei eliberate sub formă de căldură în procesul de dezamalgamare [trecerea de la (5) la (6) într-o variantă neconvenţională]. În figura 2 se prezintă schematic sistemul experimental neconvenţional, alcătuit din celulă de electroliză-sistem hibrid de dezamalgamare (= pilă de combustie amalgam de sodiu-oxigen + dezamalgamator clasic cu abur) pe care l-au folosit L e D u c şi colaboratorii [4]. Acest sistem dă o soluţie tehnologică interesantă pentru platformele clorosodice, unde hidrogenul rezultat în dezamalgamatoarele convenţionale este folosit la obţinerea HCl; în cazul utilizării în exclusivitate a pilelor de combustie în procesul de dezamalgamare, hidrogenul nu mai apare ca produs de reacţie. Cercetările efectuate pînă în prezent estimează posibilitatea recuperării a 20—30% din energia electrică necesară în procesul de electroliză.

Transpunerea în fază industrială a acestui procedeu necesită rezolvarea unor probleme de inginerie, precum şi o soluţie pentru exploatarea cuantumului de energie electrică recuperat cu pila de combustie amalgam de sodiu-oxigen.

1. Rezultate şi discuţii

Scopul cercetărilor efectuate a constat în determinarea condiţiilor de funcţionare a pilei de combustie amalgam de sodiu-oxigen, alimentată cu amalgam provenit din celule de electroliză de la Întreprinderea chimică — Turda, în vederea recuperării parţiale a energiei electrice consumate la electroliza saramurii.

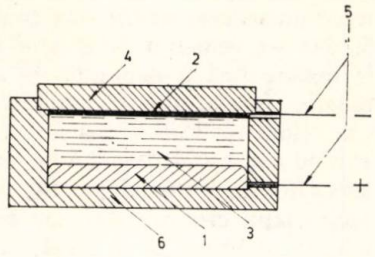


Fig. 3:

1 — amalgam de sodiu; *2* — electrod de oxigen; *3* — electrolit; *4* — dispozitiv de fixare a electrodului de oxigen şi de etanşare a pilei; *5* — contacte electrice; *6* — corpul pilei.

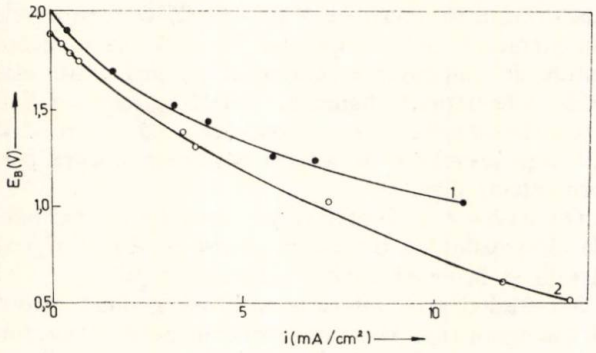


Fig. 4:

1 — electrod de oxigen cu adaos de Ag; *2* — electrod de oxigen fără adaos de Ag.

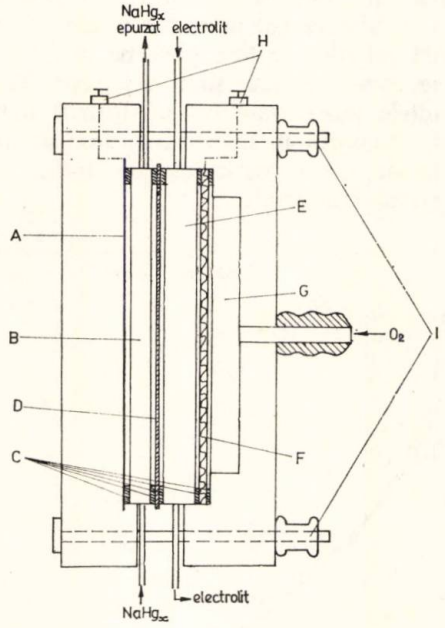


Fig. 5:

A — placă de oţel; *B* — spaţiu anodic; *C* — garnituri de cauciuc; *D* — membrană separatoare; *E* — spaţiu catodic; *F* — electrod de oxigen; *G* — spaţiu pentru gaz; *H* — contacte electrice; *I* — şuruburi pentru etanşare.

În etapa întîi, s-a construit o pilă cu alimentare discontinuă de tipul celei din figura 3 şi s-au urmărit doar performanţele electrice, precum şi factorii care acţionează asupra lor: în toate determinările s-a utilizat amalgam de sodiu industrial, de concentraţie 0,5% sodiu, şi electrolit NaOH 6 M. Electrodul de amalgam era o placă de oţel inoxidabil, care acoperea în întregime fundul pilei, iar electrodul de oxigen era confecţionat pe bază de cărbune activ, avînd sau nu încorporat electrocatalizor (Ag) în stratul activ; la acesta din urmă, stratul hidrofob a fost realizat cu ajutorul unei pelicule poroase de teflon. Rezultatele obţinute cu electrozi de oxigen conţinînd 3,5% Ag în stratul activ (curba *1*) şi, respectiv, electrozi avînd stratul catalitic format doar din cărbune activ (curba *2*) sînt reprezentate în figura 4, într-o diagramă tensiune—curent; se observă, aşa cum era de aşteptat, că performanţele atinse cu electrodul de oxigen ce conţine Ag sînt mult superioare celor obţinute cu electrozi confecţionaţi doar pe bază de cărbune activ.

Cea mai bună performanţă atinsă în această etapă de lucru a fost $i = 106{,}7$ mA/cm², cu o tensiune la borne $E_B = 1{,}0$ V. În ceea ce priveşte concentraţia sodiului în amalgamul de sodiu utilizat, s-a ales valoarea 0,5%, atît pentru că ea reprezintă concentraţia uzuală de lucru în procesul industrial de electroliză, cît şi pentru că această valoare se înscrie în domeniul optim de concentraţie [3—5]. Concentraţia electrolitului s-a ales 6 M, pentru a se realiza o bună conductibilitate ionică şi, deci, o rezistenţă internă minimă a celulei.

Pentru cea de-a doua etapă a cercetărilor, s-a construit mai întîi o pilă de plexiglas, de tipul celei din figura 5. Poziţia pilei era verticală, şi cele două compartimente erau separate printr-o membrană poroasă. Circulaţia amalgamului şi a electrolitului în cele două camere a fost concepută în contracurent, pentru a se evita, pe cît posibil, stabilirea unui gradient de concentraţie accentuat de-a lungul parcursului de circulaţie. În figură este reprezentată situaţia în care alimentarea catodului se făcea cu oxigen. Celula poseda o a doua placă, cu deschidere liberă în atmosferă, folosită numai în cazul alimentării cu aer. Montajul complet al circuitului de alimentare al pilei este reprezentat în figura 6. După o serie de încercări, s-a renunţat la acest sistem din mai multe motive. În primul rînd, pentru că nu a putut fi preparată o membrană semipermeabilă care să satisfacă

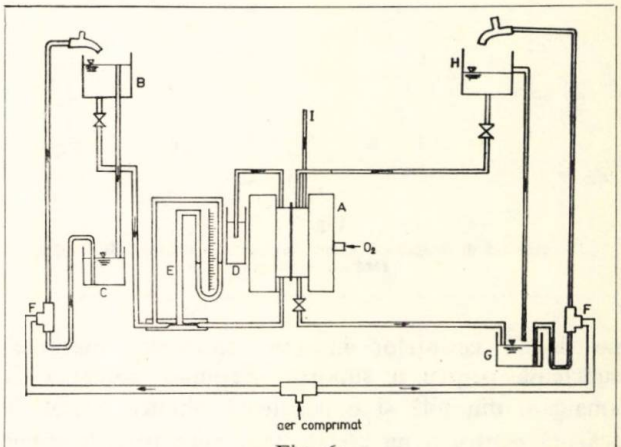


Fig. 6:

A — pilă de combustie; *B* — vas-tampon pentru amalgam; *D* — vas colector pentru amalgamul epuizat; *E* — sistem manometric diferenţial de măsurare a debitului de amalgam; *F* — gaz-lifturi; *G* — rezervor inferior pentru electrolit; *H* — rezervor superior pentru electrolit; *I* — deschidere pentru evacuarea completă a aerului din pilă.

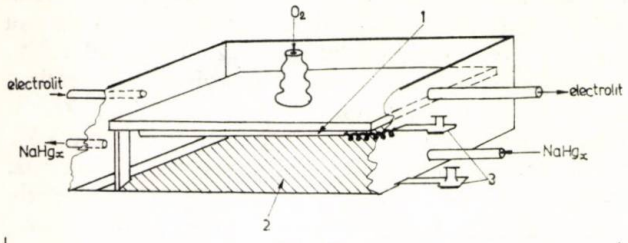


Fig. 7:
1 — electrod de oxigen; *2* — placă de oţel (electrod de amalgam); *3* — contacte electrice.

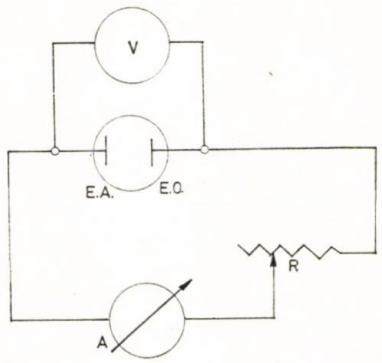


Fig. 8:
A — miliampermetru; *V* — voltmetru digital; *R* — rezistenţă variabilă; *E.A.* — electrod de amalgam; *E.O.* — electrod de oxigen.

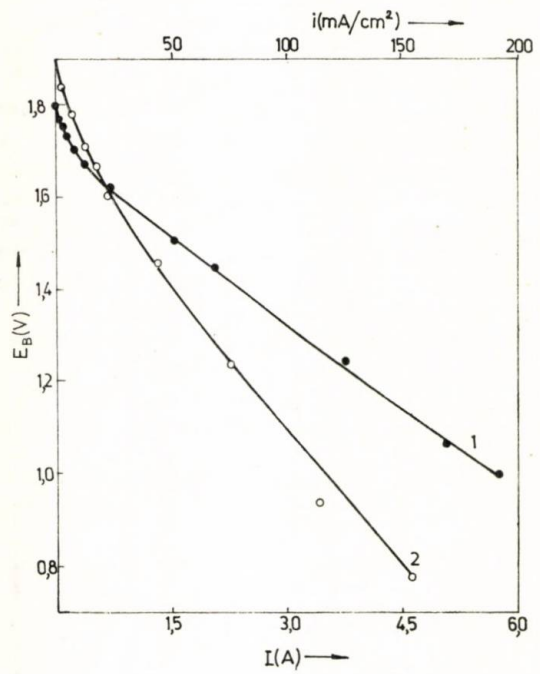


Fig. 9:
1 — electrod de oxigen cu adaos de Ag; *2* — electrod de oxigen fără adaos de Ag.

pe deplin cerinţelor impuse: rezistenţă mecanică suficientă pentru a suporta presiunea coloanei de amalgam din pilă şi o rezistenţă ohmică destul de scăzută pentru a nu afecta prea mult performanţele pilei. Problema nu este nerezolvabilă şi va constitui scopul unor cercetări viitoare. Un al doilea impediment l-a constituit sistemul de pompare a amalgamului. Sînt uşor de imaginat dificultăţile de construcţie, cînd debitul reclamat este de aproximativ 1 cm^3/s. A fost conceput un sistem gaz-lift, aşa cum este cele din figura 6, dar s-a renunţat la el, din lipsa unui dispozitiv de reglare fină a debitului de aer folosit pentru antrenare. Într-o ultimă variantă (fig. 7), s-a renunţat la celula verticală şi s-a utilizat o celulă orizontală, evitîndu-se astfel dificultăţile generate de membrana separatoare. Sistemul gaz-lift s-a păstrat doar pentru circulaţia electrolitului, iar alimentarea cu amalgam s-a făcut prin cădere liberă, utilizîndu-se un vas-tampon, pentru menţinerea unui debit aproximativ constant. În toate determinările efectuate, ca electrolit a servit o soluţie de NaOH 6 M. Din cauza dificultăţilor de termostatare a întregului ansamblu, temperatura de lucru nu a depăşit 25°C, deşi datele din literatură indică intervalul 50—70°C ca domeniu optim de funcţionare. Circuitul de măsurare este redat, schematic, în figura 8. Odată ce forma definitivă a sistemului de lucru a fost elaborată, s-a urmărit influenţa exercitată de diferiţi parametri asupra performanţelor pilei.

Din figura 9 se observă că performanţele superioare ale electrozilor de oxigen cu adaos de Ag (3,5%) se menţin şi în cazul acestei variante de pilă.

S-a studiat apoi influenţa utilizării a două sorturi de amalgam (fig. 10), unul provenit de la Întreprinderea chimică-Turda (0,5% sodiu în amalgam, curba *2*) şi unul preparat în laborator, prin reacţie directă între mercur şi sodiu (fig. 10, curba *1*). Din compararea rezultatelor obţinute, se poate trage concluzia că amalgamul preparat în laborator, după o perioadă iniţială, ce ţine pînă pe la 20 mA/cm^2, în care se comportă mai slab, depăşeşte apreciabil performanţele înregistrate cu amalgamul industrial; explicaţia ar consta în favorizarea reacţiei de autodescărcare de către particulele de grafit, prezente în amalgamul industrial.

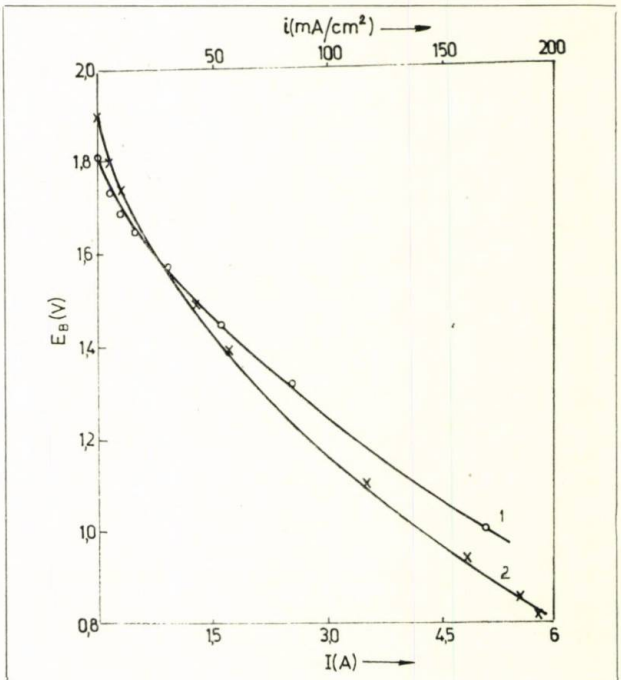


Fig. 10:
1 — amalgam preparat în laborator; *2* — amalgam de la Întreprinderea chimică-Turda.

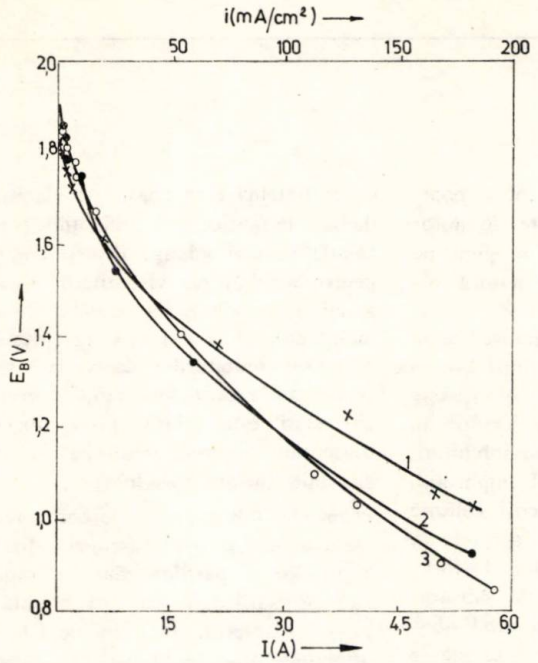


Fig. 11:
1 — Δp = 18 cm C.A.; *2* — Δp = 25 cm C.A.; *3* — Δp = 12 cm C.A.

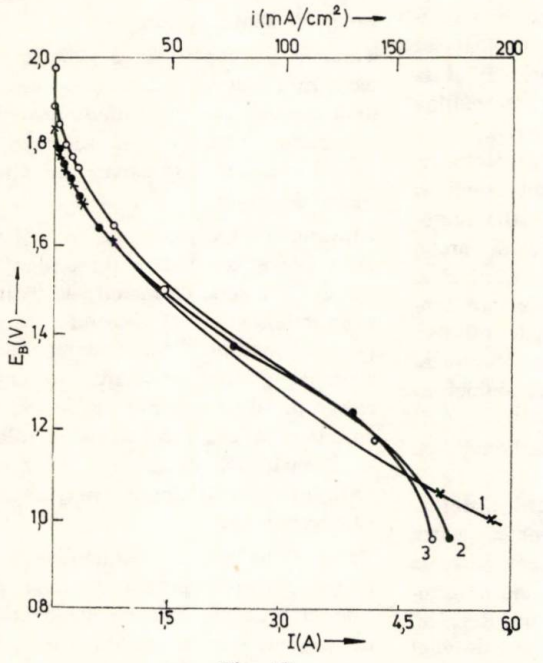


Fig. 12:
1 — t = 0; *2* — Δt — 14h; *3* — Δt = 38 h.

De asemenea, s-a urmărit efectul suprapresiunii de oxigen (fig. 11); se constată că la densităţi de curent mici, pînă pe la 10—15 mA/cm², rezultate optime se obţin cu suprapresiuni Δp mici; la i = 10—15 mA/cm², suprapresiunea optimă este cuprinsă între 17 şi 20 cm H_2O. La Δp = 25 cm H_2O, se constată barbotarea oxigenului prin electrod, iar în ceea ce priveşte curba *3*, rezultatele arată că aportul oxigenului este insuficient pentru a satisface viteza de reacţie de la anod.

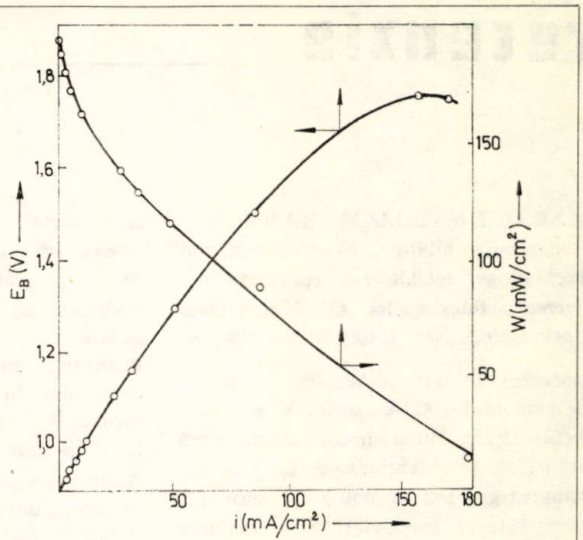


Fig. 13:
Varaţia tensiunii şi a puterii cu densitatea de curent.

În sfîrşit, s-a urmărit reproductibilitatea rezultatelor obţinute. Pentru aceasta, s-a folosit un electrod de oxigen cu 3,5% Ag în stratul activ, amalgam preparat în laborator, şi o suprapresiune de oxigen de 18 cm H_2O. În figura 12, sînt reprezentate curbele de polarizare-depolarizare a trei cicluri, realizate la interval de 14 ore (curba *2*) şi, respectiv, 38 de ore (curba *3*), faţă de primul (curba *1*). Se vede că, începînd cu cel de-al doilea ciclu, la valori mari ale densităţii de curent (peste 150 mA/cm²), performanţele scad, din cauza amalgamării parţiale a argintului (pila funcţiona fără membrană separatoare de electrozi).

În figura 13 este redată dependenţa densităţii de putere, precum şi a tensiunii la borne, de densitatea de curent; măsurătorile au fost efectuate în următoarele condiţii: amalgam preparat în laborator, electrod de oxigen cu adaos de 3,5% Ag, suprapresiune de oxigen de 18 cm H_2O şi electrolit NaOH 6 M. Rezultatele obţinute (aproximativ 166 mA/cm², la 1 V) sînt bune şi comparabile cu cele din literatură [3—5].

Concluzii

Se prezintă rezultatele obţinute în cercetările de laborator efectuate asupra unei pile amalgam de sodiu-oxigen, avînd ca obiectiv realizarea unui sistem capabil să recupereze parţial energia de electroliză a saramurii din industria clorosodică.

Bibliografie

1. * * * Ştiinţă şi tehnică, **25**, nr. 2, 1975, p. 43.
2. Oniciu, L., Pile de combustie, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1971.
3. Yeager, E., Fuel Cells, ed. by W. Mitchell, Academic Press, New York, 1963, p. 299—328.
4. Le Duc, Y. A., Kourilo, Y. J., şi Lurie, C., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 546.
5. Schwabe, K., şi Gäbler, E., Chem. Techn., **19**, 1967, p. 421.
6. * * * Entropie, **14**, 1967, p. 107.
7. Milazzo, G., Electrochimie, Dunod, Paris, **II**, 1969, p 115.
8. Hine, F., cf. C. A., **82**, 23384 k, 1975.

recenzie

MAURICE WILLIAM RANNEY. Corrosion Inhibitors, Manufacture and Technology. **Inhibitori de coroziune, obţinerea şi folosirea lor.** Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, 1976, 338 pag.

Lucrarea de faţă reprezintă o culegere de patente din SUA apărute în perioada 1972—1975. După însăşi mărturisirea autorului, se intenţionează ca prin eliminarea greoaiei frazeologii juridice specifice tuturor brevetelor să se faciliteze aplicarea lor. Se menţionează că nu este vorba de o recomandare a unuia sau a altuia din patente, ci numai o prezentare a cunoştinţelor actuale privind problema tratată.

Antidegradanţii organici sînt de mult cunoscuţi, termenul cuprinzînd prin definiţia sa substanţe cu proprietăţi ce duc la inhibarea coroziunii sau care stabilizează sau ajustează mediul în care se folosesc. Cartea lui M. W. Ranney este o trecere în revistă a eforturilor actuale îndreptate spre soluţionarea acestei acute probleme — coroziunea. Sînt prezentate peste 260 procedee cuprinzînd aspecte legate de controlul coroziunii în industria chimică, cea constructoare de maşini, în aviaţie, şi în alte domenii înrudite.

Structura lucrării prin cele 9 capitole a permis autorului să cuprindă majoritatea problemelor de bază.

Inhibitorii de coroziune îşi găsesc o largă aplicaţie la sistemele de alimentare cu apă potabilă, circuitele de răcire sau termostatare, centralele termice etc. Evitarea coroziunii în sistemele enumerate prezintă un înalt grad de dificultate datorat geometriei sistemului în cauză, a suprafeţelor largi, a conţinutului în săruri şi oxigen, a vitezei de curgere, a temperaturii, precum şi dificultatea de a se asigura o uniformitate în ceea ce priveşte materialul folosit la confecţionarea conductelor.

Compuşii anorganici de tipul cromaţilor, al bicromaţilor, azotiţilor, silicaţilor, fosfaţilor şi al carbonaţilor sînt mult utilizaţi drept inhibitori de coroziune, datorită însă toxicităţii ridicate mulţi dintre aceştia sînt folosiţi numai pentru apele industriale.

Compuşii organici ca benzoaţii de sodiu şi potasiu, salicilaţii şi benzoaţii de monoetanolamină şi acizii alchilfosfonici prezintă proprietăţi de inhibare a coroziunii metalelor. În ultimii ani se poate observa din exemplele citate de autor că un tot mai mare accent se pune pe obţinerea de inhibitori de natură organică.

Protejarea suprafeţelor metalice după decaparea în băi acide constituie o problemă importantă care îşi găseşte locul în unul din capitolele lucrării lui Ranney, la rezolvarea căreia inhibitorii de coroziune deţin un rol important. Acizii cei mai folosiţi sînt acizii sulfuric şi clorhidric, iar în cazuri speciale se recomandă folosirea acizilor fosforic, sulfamic, oxalic, citric, acetic sau formic. Inhibitorii adăugaţi în mod obişnuit acestor medii acide sînt substanţe organice polare care îşi joacă rolul de agenţi de protecţie prin adsorbţie pe suprafaţa metalului realizînd un film ce diminuează coroziunea.

Inhibitorii de coroziune sînt mult folosiţi la forarea sondelor, exploatarea zăcămintelor petrolifere, precum şi la prelucrarea ţiţeiului, lucrarea prezentînd în acest sens un bogat material.

Capitolul ce urmează tratează problema aditivilor introduşi în combustibili şi lubrifianţi, folosiţi în industria automobilelor. Deoarece în timpul prelucrării, al transportului, al stocării şi al folosirii este imposibil de evitat contactul dintre apă, suprafeţele metalice feroase şi combustibili, se consideră esenţială introducerea unor inhibitori de coroziune.

Oxidarea uleiurilor hidrocarbonate cu proprietăţi lubrifiante, conduce la o serie de compuşi cu efecte nedorite. Cele trei mecanisme accesibile pentru evitarea coroziunii sînt neutralizarea acizilor formaţi, inhibarea oxidării uleiului şi formarea unor pelicule protectoare. Alături de o serie de soluţii privind aditivii indicaţi pentru combustibili, se prezintă şi unele procedee de tratare a uleiurilor pe bază de compuşi sulfonaţi. Dezvoltarea continuă a aviaţiei a impus folosirea unor lubrifianţi şi lichide hidraulice utilizabile pe un domeniu mare de temperatură şi rezistente la oxidările şi degradările termice. Aceste cerinţe speciale au dus la dezvoltarea lubrifianţilor sintetici pe bază de esteri dintre care se remarcă poliesterii obţinuţi prin scindarea unor alcooli ca pentaeritriol, dipentaeritriol sau amestecuri. La aceşti esteri sintetici care constituie materialul de bază la fabricarea lubrifianţilor pentru aviaţie se mai adaugă diverşi compuşi pentru ameliorarea viscozităţii, a coroziunii, a stabilităţii la oxidare, a inflamabilităţii, a rezistenţei la presiune. Numărul inhibitorilor de oxidare şi de coroziune în cazul lubrifianţilor pe bază de esteri este relativ mare, lucrarea prezentînd ultimele realizări în acest domeniu în Statele Unite.

Problema inhibitorilor de coroziune în cazul uleiurilor şi al vaselinelor folosite la lubrifierea părţilor aflate în mişcare este asemănătoare cu cea tratată în capitolul anterior. În cazul de faţă sînt prezentate mai multe soluţii împărţindu-se inhibitorii în două clase diferite: solubili în uleiuri, cum ar fi: sulfonaţii şi naftenaţii metalici şi insolubili în uleiuri, exemplificaţi prin săruri anorganice de azotiţi şi boraţi.

Tratarea şi acoperirea cu pelicule protectoare a metalelor constituie subiectul unui capitol vast, prezentîndu-se o serie de soluţii ce au la bază substanţe de natură organică, anorganică sau diverse tipuri de răşini.

Ultimele două capitole ale lucrării prezintă alte aplicaţii ale antidegradanţilor, precum şi o serie de metode de obţinere a unor inhibitori de coroziune cu proprietăţi multiple. Se remarcă cîteva procedee privind protejarea solvenţilor cloruraţi, a micşorării activităţii de corodare în cazul substanţelor folosite la îndepărtarea peliculelor de gheaţă, protejarea conductelor pentru transportul nămolurilor etc.

Tema cărţii este de actualitate, multe dintre patentele prezentate fiind aplicate în practică. Informaţiile conţinute în paginile lucrării asigură o bază bine conturată de la care se poate porni la alte cercetări pe aceeaşi temă.

Alături de „Bazele coroziunii" a lui J. C. Scully (Pergamon Press, 1975) care se ocupă mai mult de aspectele teoretice ale coroziunii, lucrarea lui M. W. Ranney vine să completeze cu aplicaţii practice informaţiile din acest domeniu, volumul putînd fi recomandat cadrelor din cercetare, proiectare şi producţie care lucrează în domeniu.

D. VÎRTOSU

DRAGOȘ TALOI

Termodinamica sistemului Fe-FeS

D.C. 541.123.2:536.7

The paper (part I) presents the results concerning the thermodynamics of the melts in the Fe—FeS system. There has been used the e.m.t. measuring method of a concentration pile with transport of the form:

Fe, FeS	**Electrolyte**	**Fe_{ARMCO}**
(synthetic matte)	**Fe^{2+}**	**(comparison electrode)**

The studies have been carried out on iron — iron sulphide mixtures in the concentration field $0 \leqslant x_{Fe} \leqslant 0.5$ at the temperature of 1,250°C. On the basis of the experimental data there have been established the relations expressing the dependence on concentration of the activity of iron and iron sulphide. By means of the a_{Fe} and a_{FeS} functions there have been calculated the relative partial-molar free enthalpies (G^M_{Fe}, G^M_{FeS}), the integral-molar free enthalpy (G^M) as well as the excess free enthalpies $(G^E_{Fe}, G^E_{FeS}, G^E)$.

In the system Fe—FeS there has been found the existence of some positive deviations from Raoult's law ($\gamma_{Fe} > 1$) and in the Fe—S system some negative and positive deviations from the laws of ideal solutions have been noticed.

În cercetările experimentale pentru determinarea proprietăților termodinamice ale topiturilor de sulfuri se apelează la metoda echilibrului chimic dintre topitură și faza gazoasă sau la metoda măsurării tensiunii electromotoare a unei pile de concentrație.

Prima metodă, deși este larg utilizată în determinarea activității sulfului (ca și a altor elemente nemetalice — oxigen, carbon), în topituri prezintă unele inconveniente:

— durata de recirculare a amestecului gazos este mare;

— gradul de disociere a H_2S crește cu mărirea temperaturii, ceea ce impune introducerea unor corecții la temperaturi ridicate;

— difuziunea termică nu se poate evita ceea ce poate duce la erori de măsurare pînă la 40% [1], din care cauză, în multe situații, precizia metodei este scăzută.

Din aceste motive, în ultimul timp s-a impus tot mai mult a doua metodă [2, 3, 4], cu ajutorul căreia se determină activitatea metalelor în sulfuri topite, condiția de bază fiind realizarea unei celule care să fie termodinamic reversibilă. Nu există încă o confirmare directă asupra reversibilității celulei [1], însă sînt indicate următoarele:

— efectuarea măsurătorilor prin metoda compensației;

— limitarea, pe cît posibil, a fenomenelor de transport, pentru a nu se produce modificări de concentrație;

— eliminarea reacțiilor secundare (de exemplu, oxidările);

— asigurarea unei bune conductivități ionice a electrolitului.

Determinarea activității cu ajutorul tensiunilor electromotoare duce în mod nemijlocit la mărimi termodinamice parțial-molare relative ale sistemului:

$$\mu_{Me} - \mu^0_{Me} = G^M_{Me} = RT \ln a_{Me} = -zFE \qquad (1)$$

1. Modul de lucru

Pentru studiul proprietăților termodinamice ale sistemului binar Fe—FeS, în această lucrare s-a utilizat metoda măsurării tensiunii electromotoare a unei pile de concentrație, realizîndu-se în acest scop instalația experimentală prezentată în figura 1.

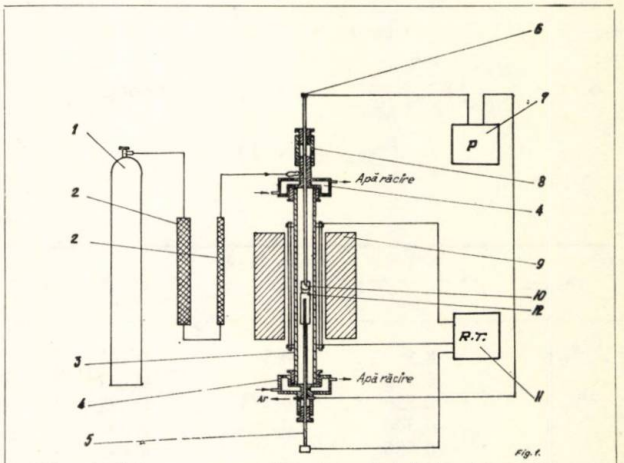


Fig. 1. Schema generală a instalației de determinare a activității metalelor în topituri de sulfuri:

1 — butelie de Ar; *2* — subansamblu pentru purificarea Ar; *3* — tub de pyrolan; *4* — dispozitiv de etanșare; *5* — termocuplu; *6* — electrod de comparație (Fe ARMCO); *7* — potențiometru; *8* — dispozitv de deplasare a electrodului de comparație; *9* — cuptor cu bare de silită; *10* — celula de măsurare; *11* — regulator de temperatură; *12* — suport de grafit.

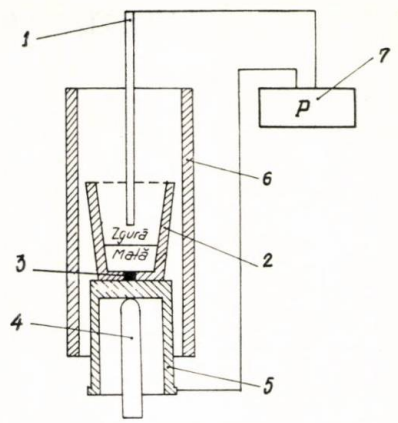


Fig. 2. Celula de măsurare a t.e.m.:
1 — electrod de comparație (Fe ARMCO) *2* — creuzet cu fund perforat; *3* — contact de grafit; *4* — termocuplu; *5* — tub de grafit; *6* — tub de pyrolan; *7* — potențiometru.

Elementul de bază al instalației l-a constituit pila de concentrație cu transport, de forma:

Fe, FeS (mată sintetică)	Electrolit (Fe^{2+})	Fe_{ARMCO} (electrod de comparație)	(2)

alcătuită dintr-un creuzet de alumină, în care s-au introdus proba de studiat (amestec de FeS și Fe) și electrolitul (zgură sintetică) (fig. 2). Creuzetul era prevăzut cu un orificiu obturat cu un dop de grafit (contact electric) și era plasat pe un tub de grafit susținut de termocuplu. Cu ajutorul unui dispozitiv (fig. 1), electrodul de comparație (Fe_{ARMCO}) era introdus în stratul de zgură (electrolit), pentru realizarea circuitului electric.

Apariția diferenței de potențial, măsurată cu ajutorul unui potențiometru prin metoda compensației, s-a datorat procesului de trecere a ionilor de fier bivalent din Fe_{ARMCO} în electrolit și, de aici, în topitura de sulfuri (amestec de FeS și Fe):

$$Fe_{ARMCO} \rightarrow Fe^{2+}_{(electrolit)}$$
$$Fe^{2+}_{(electrolit)} \rightarrow Fe_{(mată)}$$
$$Fe_{ARMCO} \rightarrow Fe_{mată}$$

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe(mată)}}{a_{Fe_{ARMCO}}} = -\frac{T}{10\,086} \cdot \log a_{Fe(mată)}; \quad \left(a_{Fe_{ARMCO}} = 1\right) \qquad (3)$$

Cu ajutorul relației (3) s-a calculat activitatea fierului în sistemul binar Fe—FeS, pe baza măsurării tensiunii electromotoare a pilei (E).

În experimentări s-a lucrat în mediu inert (argon purificat), utilizîndu-se drept electrolit o zgură sintetică a cărei compoziție (71,5% SiO_2; 21,6% Na_2O; 4,9% CaO; 2% FeO) era foarte apropiată de cea a eutecticului ternar din sistemul Na_2O—SiO_2—CaO.

Zgura s-a preparat prin topirea unui amestec format din nisip cuarțos purificat (99,2% SiO_2), carbonat de sodiu, carbonat de calciu și oxalat de fier p.a.; topirea s-a realizat la 1 250°C, într-un creuzet de grafit, în atmosferă de argon.

La prepararea matei sintetice s-a utilizat sulfură de fier MERCK și fier ARMCO (99,98% Fe).

Experiențele au arătat că valorile stabile ale tensiunii electromotoare se obțin după 5—10 min de la atingerea temperaturii de regim, astfel că durata măsurărilor (3—4 pentru fiecare experiență) a fost de 20—30 min.

Pentru înlăturarea erorilor sistematice de măsurare s-a procedat la efectuarea unor experiențe de mers în gol a instalației, pe baza cărora s-a obținut o curbă de etalonare a termocuplului și s-a determinat ten-

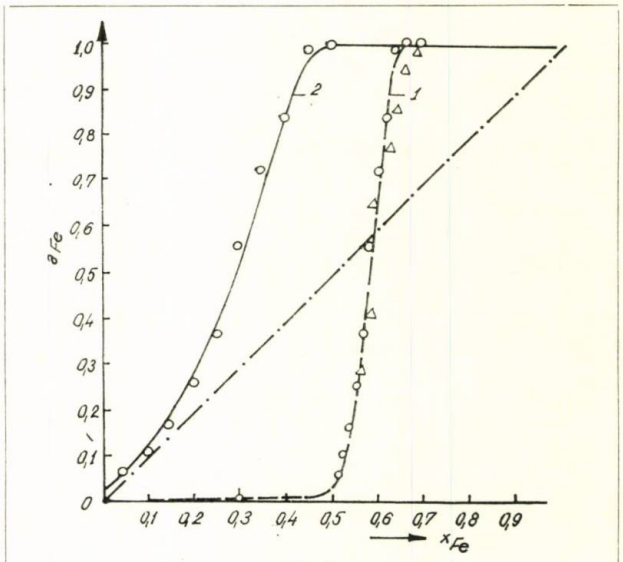


Fig. 3:
1 — activitatea fierului în sistemele Fe—S; *2* — Fe—FeS.
○ — autor; Δ — T.F. Remeni, V.L. Heifet, S.E. Vaisburd [2]

Tabelul 1

Nr. crt.	Sistem Fe—S			Sistem Fe—FeS			$E_{(mv)}$	a_{Fe}
	x_{Fe}	x_S	γ_{Fe}	x_{Fe}	x_{FeS}	γ_{Fe}		
1	0,5	0,5	0,092	0	1,00	∞	201,9	0,046
2	0,513	0,487	0,117	0,05	0,95	1,206	184,2	0,060
3	0,526	0,474	0,203	0,10	0,90	1,070	146,6	0,107
4	0,540	0,460	0,307	0,15	0,85	1,106	117,8	0,166
5	0,555	0,445	0,465	0,20	0,80	1,29	88,9	0,258
6	0,571	0,429	0,638	0,25	0,75	1,456	66,3	0,364
7	0,588	0,412	0,947	0,30	0,70	1,856	38,4	0,557
8	0,606	0,394	1,186	0,35	0,65	2,054	21,6	0,719
9	0,625	0,375	1,336	0,40	0,60	2,087	11,8	0,835
10	0,645	0,355	1,528	0,45	0,55	2,191	0,9	0,986
11	0,666	0,334	1,501	0,50	0,50	2,000	≃ 0	1

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea	Z	Y	Observaţii
1	n	169	169	S-a ţinut seama de faptul că ultimele observaţii au fost mai puţin exacte.
2	S	173,57	− 85,41	
3	SS	449,68	—	
4	S^2/n	178,26	—	
5	SSD	271,42	—	
6	SP	−216,33		Eroarea de măsură a fost:
7	$S_z S_y/n$	− 87,72		$U = \pm (150\,U + 0{,}5).\ 10^{-6}$V
8	SPD	− 128,60		unde: U este tensiunea electromotoare
9	b	− 0,47		măsurată cu ajutorul potenţiometrului, V.

Tabelul 3

Nr. crt.	x_{Fe}	x_{FeS}	a_{Fe}	γ_{Fe}	a_{FeS}	γ_{FeS}
1	0	1,00	0,020	∞	1	1
2	0,05	0,95	0,068	1,37	0,973	1,024
3	0,10	0,90	0,127	1,274	0,926	1,029
4	0,15	0,85	0,197	1,317	0,870	1,024
5	0,20	0,80	0,282	1,413	0,807	1,009
6	0,25	0,75	0,386	1,546	0,737	0,982
7	0,30	0,70	0,515	1,717	0,661	0,944
8	0,35	0,65	0,672	1,920	0,581	0,894
9	0,40	0,60	0,850	2,125	0,505	0,842
10	0,45	0,55	0,985	2,190	0,453	0,825
11	0,50	0,50	1	2,00	0,448	0,896

siunea termoelectromotoare, a cărei valoare nu a depăşit 5 m V.

2. Rezultatele experimentale şi interpretarea lor

Cercetările experimentale pentru sistemul Fe—FeS s-au efectuat pe amestecuri de fier-sulfură de fier, în domeniul de concentraţii $0 \leqslant x_{Fe} \leqslant 0{,}5$ şi la temperaturi de 1 250°C. Pe baza determinărilor experimentale s-a alcătuit tabelul 1 şi diagrama din figura 3.

Rezultatele obţinute (tabelul 1 şi figura 3) au permis stabilirea relaţiilor care exprimă dependenţa de concentraţie a activităţii fierului şi a sulfurii de fier.

Analiza curbei din figura 3 duce la ecuaţia (4), cu ajutorul căreia se poate calcula activitatea fierului:

$$a_{Fe} = 1 - K\,e^{-\frac{ax}{b-x}} \qquad (4)$$

unde: K, a, b sînt constante; $x = x_{Fe}$

Constantele „a", „b" şi „K" se determină din datele experimentale.

$$\text{Pentru } x = 0;\ a_{Fe} = a_{Fe/FeS} = 1 - K; \qquad (5)$$

$$\text{Pentru } x = b;\ a_{Fe} = 1, \qquad (6)$$

Constanta b reprezintă limita de solubilizare a fierului în sulfura de fier. Din datele experimentale a rezultat că $b = 0{,}5$, valoare ce concordă cu rezultatele altor cercetători [2, 5], iar K are valoarea 0,98.

$$\ln(1 - a_{Fe}) = \ln K - \frac{ax}{b-x} \qquad (7)$$

Notînd $\ln(1 - a_{Fe}) = y$ şi $\dfrac{x}{b-x} = z$, relaţia (7) devine ecuaţia unei drepte, care se determină utilizînd analiza de regresie liniară cu o necunoscută [6, 7]:

$$y = a + b\,(z - \bar{z}) \qquad (8)$$

Rezultatele calculelor efectuate pe un calculator electronic FELIX CE 32 sînt centralizate în tabelul 2.

Pe baza acestor date, ecuaţia (8) capătă următoarea formă:

$$y = -0{,}01875 - 0{,}47\,z \qquad (9)$$

Înlocuind pe y şi z cu expresiile lor, se obţine:

$$\ln(1 - a_{Fe}) = -0{,}01875 - 0{,}47\,\frac{x}{0{,}5 - x} \qquad (10)$$

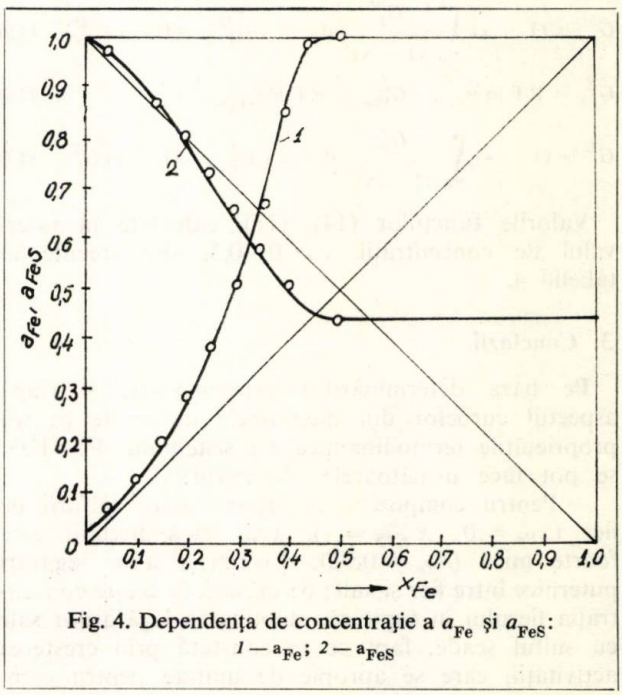


Fig. 4. Dependenţa de concentraţie a a_{Fe} şi a_{FeS}:
1 — a_{Fe}; 2 — a_{FeS}

Tabelul 4

Nr. crt.	x_{Fe}	x_{FeS}	G^M_{Fe}, cal	G^M_{FeS}, cal	G^M, cal	G^E_{Fe}, cal	G^E_{FeS}, cal	G^E, cal
1	0	1,00	−11840	0	0	∞	0	0
2	0,05	0,95	− 8114	− 82	− 484	953	73	117
3	0,10	0,90	− 6236	− 231	− 831	732	88	152
4	0,15	0,85	− 4907	− 420	−1093	834	72	186
5	0,20	0,80	− 3825	− 648	−1283	1046	27	231
6	0,25	0,75	− 2876	− 923	−1411	1319	— 53	290
7	0,30	0,70	− 2008	−1253	−1480	1636	−173	370
8	0,35	0,65	− 1202	−1640	−1487	1975	−337	472
9	0,40	0,60	− 491	−2066	−1436	2282	−520	601
10	0,45	0,55	− 44	−2392	−1335	2373	−583	747
11	0,50	0,50	0	−2429	−1214	2098	−330	884

sau

$$a_{Fe} = 1 - 0{,}98\, e^{-\frac{0{,}47\, x}{0{,}5 - x}} \qquad (11)$$

Cu ajutorul relației (11) și a relației Gibbs-Duhem:

$$x \frac{\partial \ln a_{Fe}}{\partial x} + (1 - x) \frac{\partial \ln a_{FeS}}{\partial x} = 0 \qquad (12)$$

se determină expresia analitică a activității sulfurii de fier.

Din ecuația (12), efectuînd o integrare prin părți, se obține:

$$\ln a_{FeS} = \frac{-x}{1 - x} \ln a_{Fe} + \int_0^x \frac{\ln a_{Fe}}{(1 - x)^2}\, dx \qquad (13)$$

Integrala din expresia (13) se rezolvă grafic, iar valorile funcțiilor a_{Fe}, a_{FeS} calculate cu ecuațiile (11) și (13) sînt trecute în tabelul 3 și figura 4.

Cu ajutorul funcțiilor a_{Fe} și a_{FeS} stabilite anterior se calculează entalpiile libere parțial molare relative ale fierului și sulfurii de fier, entalpia liberă integral molară relativă a sistemului, precum și entalpiile libere de exces:

$$\mu_{Fe} - \mu^0_{Fe} = G^M_{Fe} = RT \ln a_{Fe}\,; \quad \mu_{FeS} - \mu^0_{FeS} = RT \ln a_{FeS} \qquad (14)$$

$$G^M = (1 - x) \int_0^x \frac{G^M_{Fe}}{(1 - x)^2}\, dx = x\, G^M_{Fe} + (1 - x) G^M_{FeS} \qquad (15)$$

$$G^E_{Fe} = RT \ln \gamma_{Fe}\,; \quad G^E_{FeS} = RT \ln \gamma_{FeS} \qquad (16)$$

$$G^E = (1 - x) \int_0^x \frac{G^E_{Fe}}{(1 - x)^2}\, dx = x\, G^E_{Fe} + (1 - x)\, G^E_{FeS} \qquad (17)$$

Valorile funcțiilor (14)—(17), calculate în intervalul de concentrații $x = 0$—0,5, sînt trecute în tabelul 4.

3. Concluzii

Pe baza determinărilor experimentale și după aspectul curbelor din diagramele întocmite pentru proprietățile termodinamice ale sistemului Fe—FeS, se pot face următoarele observații:

— Pentru compoziția corespunzătoare sulfurii de fier ($x_{Fe} = 0$; $x_{FeS} = 1$), activitatea fierului este foarte mică ($a_{Fe} = 0{,}02$), dovadă a unor legături puternice între fier și sulf; pe măsură ce crește concentrația fierului în topitură, stabilitatea legăturilor sale cu sulful scade, fapt ce se constată prin creșterea activității, care se apropie de unitate pentru compozițiile cu 50% Fe (sistemul Fe—FeS) sau 66,6% Fe în sistemul Fe—S (tabelul 1).

— Conform diagramei de stare Fe—S [5], topitura cu o astfel de compoziție corespunde saturării în fier la 1 250°C (temperatura de lucru).

Valorile activității fierului apropiate de unitate caracterizează echilibrul dintre topitură și faza solidă (fier în exces); la o mărire în continuare a conținutului de fier în sistem, compoziția de echilibru a fazei lichide rămîne neschimbată; de aceea și activitatea fierului rămîne constantă.

— Coeficientul de activitate al fierului (γ_{Fe}) în sistemul Fe—S se modifică brusc față de compoziție (tabelul 1), de la valoarea $9{,}2.10^{-2}$, corespunzătoare sulfurii de fier, la 1,52, pentru topitura saturată în fier. O mărire în continuare a conținutului de fier în sistem va duce la o scădere a coeficientului de activitate pînă la valoarea 1 (la 100% fier).

— În sistemul Fe—S se remarcă abateri negative și pozitive de la legea lui Raoult.

Pentru topiturile cu un conținut de fier de pînă la 60% ($x_{Fe} = 0{,}6$); $x_S = 0{,}4$), coeficientul de activitate al fierului are valori subunitare ($\gamma_{Fe} < 1$), iar la conținuturi superioare, coeficientul de activitate are valori supraunitare ($\gamma_{Fe} > 1$), ceea ce dovedește formarea de domenii microneomogene în topitură, sărace în sulf.

— Topiturile ce conțin circa 60% fier ($x_{Fe} = 0{,}6$, $x_S = 0{,}4$) au o comportare ideală ($\gamma_{Fe} \simeq 1$), fapt important în calculele termodinamice, deoarece activitățile se pot înlocui cu fracțiile molare.

— În sistemul Fe—FeS, coeficientul de activitate al fierului are valori supraunitare (tab. 3), ceea ce denotă existența unor abateri pozitive de la legea lui Raoult.

În schimb, coeficientul de activitate al sulfurii de fier se modifică foarte puțin, oscilînd în jurul unității, ceea ce dovedește o comportare cvasiideală a acesteia.

Bibliografie

1. * * * Chimia fizică a elaborării fontei și oțelului. Oficiul de documentare și publicații tehnice al industriei metalurgice, 1969.
2. Remeni, T. F., Heifeț, V. L., Vaisburd, S. E. Izv. vuz. Țvetnaia Metallurghia, 5, 1961, p. 58.
3. Vaisburd, S. E., Verner, B. F., Heifeț, V. L. Izv. vuz. Țvetnaia Metallurghia, 1, 1962, p. 59.
4. Remeni, T. F., Heifeț, V. L., Vaisburd, S. E. Izv. vuz. Țvetnaia Metallurghia, 6, 1962, p. 57.
5. Hansen, M. Constitution of binary alloys, New-York — Toronto London, Mc Graw-Hill Book Company, INC., 1958.
6. Hald, A. Matematiceskaia statistika s tehniceskimi prilojeniami. Izdatelstvo, Moscova, 1956.
7. Worthing, A. G., Geffner, J. Prelucrarea datelor experimentale, București, Ed. tehnică, 1959.

MIOARA FILIPESCU-ȚECULESCU

Modelarea fenomenelor de mișcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacțiune.

II. Ecuații de mișcare specifice stratului fluidizat

D. B. 66.096.5

The movement equations for biphasic fluid-solid particle systems with relative movement of the phases and without permanent contact between the particles have been particularized for the fluidized layer, a system in which the supporting of the solid particles in an ascending fluid current is achieved. Starting from the definition, the particular solution corresponding to homogenous fluidization has been derived. By making this solution identically satisfying for the movement equations, one obtains equations specific to the fluidized layer. The analysis of the stability at small perturbations and the seeking for periodical solutions in the situations in which the homogenous fluidization is not stable will be presented in the next two papers where the particular solutions will be used for the concrete determination of some parameters involved in the constitutive equations of the phases.

Tratînd fazele unui sistem bifazic fluid-particule solide ca medii continue în interacțiune, starea de mișcare este descrisă de un număr mic de ecuații diferențiale: două de continuitate și două de mișcare, completate cu ecuațiile de stare și/sau cu cele constitutive necesare [1—13].

În articolul precedent au fost prezentate ecuațiile de mișcare și de continuitate pentru sisteme bifazice fluid—particule solide, cu o mișcare relativă a fazelor și fără contact permanent între particule [1]. Stratul fluidizat este un astfel de sistem, în care se realizează susținerea particulelor solide într-un curent ascendent de fluid.

În acest articol, se obțin ecuații specifice stratului fluidizat, impunînd ca sistemul de ecuații folosit pentru descrierea stării de mișcare a unui sistem bifazic, cu o mișcare relativă a fazelor și fără contact permanent între particulele solide, să admită fluidizarea omogenă ca soluție particulară. Prin fluidizare omogenă se înțelege starea de mișcare staționară a fazelor unui sistem fluidizat cu structură omogenă. Soluția staționară corespunzătoare fluidizării omogene trebuie să satisfacă identic ecuațiile de mișcare ale fazelor unui strat fluidizat.

Ecuațiile de continuitate și de mișcare ale unui sistem bifazic fluid-solid, cu o mișcare relativă a fazelor și fără contact permanent între particulele solide

Ecuațiile de continuitate sînt cele unanim recunoscute pentru sistemele bifazice cu densități constante ale fluidului și solidului:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_k}(\varepsilon u_k) = 0; \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_k}[(1-\varepsilon)v_k] = 0 \tag{2}$$

sau, cu notații vectoriale:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \nabla\cdot(\varepsilon\mathbf{u}) = 0; \tag{1'}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon) + \nabla\cdot[(1-\varepsilon)\mathbf{v}] = 0. \tag{2'}$$

Ecuațiile de mișcare sînt cele propuse în articolul precedent [1]:

$$\rho_f\,\varepsilon\left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial \mathrm{E}^F_{ik}}{\partial x_k} - nf_i + \varepsilon\,\rho_f g_i \tag{3}$$

$$\rho_s\,(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right] = \frac{\partial \mathrm{E}^S_{ik}}{\partial x_k} + nf_i + (1-\varepsilon)\,\rho_s\,g_i \tag{4}$$

sau, cu notații vectoriale:

$$\rho_f\,\varepsilon\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] = \nabla\cdot\mathrm{E}^F - n\mathbf{f} + \varepsilon\rho_f\mathbf{g} \tag{3'}$$

$$\rho_s\,(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] = \nabla\cdot\mathrm{E}^S + n\mathbf{f} + (1-\varepsilon)\,\rho_s\mathbf{g} \tag{4'}$$

Forma ecuațiilor (3) și (4) este asemănătoare cu cea a ecuațiilor de mișcare propuse de Anderson și Jackson [10—12], diferența constînd în semnificația eforturilor unitare utilizate. Anderson și Jackson folosesc eforturile unitare medii locale și le aplică unității de volum ocupat de sistem, iar în ecuațiile (3) și (4) sînt implicate eforturi unitare parțiale. Aceeași modificare a fost introdusă și în ecuația constitutivă a forței totale de interacțiune fluid—solid, $n\mathbf{f}(nf_i)$ [1]:

$$nf_i = n\widetilde{f_i} + (1-\varepsilon)\frac{\partial \mathrm{E}^F_{ik}}{\partial x_k} \tag{5}$$

sau, cu notații vectoriale:

$$n\mathbf{f} = n\widetilde{\mathbf{f}} + (1-\varepsilon)\nabla\cdot\mathrm{E}^F \tag{5'}$$

* Nota I a apărut în Revista de chimie, **27**, nr. 7, 1976, p. 591.

Folosirea ecuației (5′) duce la o altă formă a ecuațiilor de mișcare:

$$\rho_f \varepsilon \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] = \varepsilon(\nabla\cdot\mathbf{E}^F) - n\tilde{\mathbf{f}} + \varepsilon\rho_f \mathbf{g} \quad (6)$$

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] = (1-\varepsilon)(\nabla\cdot\mathbf{E}^F) + n\tilde{\mathbf{f}} + $$
$$+ (1-\varepsilon)\rho_s \mathbf{g} + \nabla\cdot\mathbf{E}^S \quad (7)$$

În locul ecuațiilor de mișcare prezentate, se pot utiliza combinații liniare ale acestora. La studiul fenomenelor de mișcare în stratul fluidizat, se preferă înlocuirea ecuației (7) cu cea obținută prin eliminarea, între ecuațiile (6) și (7), a tensorului efort unitar (parțial) efectiv al fazei fluide [4, 5, 8, 9, 11—13]:

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] - \rho_f(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] =$$
$$= \frac{n\tilde{\mathbf{f}}}{\varepsilon} + (1-\varepsilon)(\rho_s - \rho_f)\mathbf{g} + \nabla\cdot\mathbf{E}^S \quad (8)$$

Ecuația (8), considerată ca ecuație de mișcare pentru faza solidă, se poate cupla cu o ecuație de mișcare a fazei fluide în care forța de interacțiune a fazelor, $n\tilde{\mathbf{f}}$, datorită variațiilor vitezei fluidului la scara particulelor și a distanțelor dintre ele, să apară într-un termen de aceeași formă ca în ecuația (8):

$$\rho_f\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] = \nabla\cdot\mathbf{E}^F - \frac{n\tilde{\mathbf{f}}}{\varepsilon} + \rho_f \mathbf{g} \quad (9)$$

Forța de interacțiune $n\tilde{\mathbf{f}}$ este considerată ca rezultanta a două componente: forța **F**, determinată de rezistența la înaintare, și o forță care este efectul masei virtuale [1, 6, 10—12]:

$$n\tilde{\mathbf{f}} = \mathbf{F} + \rho_f(1-\varepsilon)C(\varepsilon)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathbf{u}-\mathbf{v}) \quad (10)$$

Cu ajutorul ecuației (10) și acceptînd pentru derivata $\mathrm{d}(\mathbf{u}—\mathbf{v})/\mathrm{d}t$ expresia $[\partial\mathbf{u}/\partial t + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}] — [\partial\mathbf{v}/\partial t + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}]$ [10], se obțin ecuații de mișcare cu un grad de generalitate mai redus, dar cu posibilități mai mari de soluționări efective:

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s + \rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] —$$
$$— \rho_f(1-\varepsilon)\left(1 + \frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] =$$
$$= \frac{\mathbf{F}}{\varepsilon} + (1-\varepsilon)(\rho_s - \rho_f)\mathbf{g} + \nabla\cdot\mathbf{E}^S \quad (11)$$

$$\rho_f\left[1 + (1—\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right]\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] — \rho_f(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\times$$
$$\times\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] = \nabla\cdot\mathbf{E}^F - \frac{\mathbf{F}}{\varepsilon} + \rho_f \mathbf{g} \quad (12)$$

Starea de mișcare staționară într-un sistem cu structură omogenă

Cea mai simplă soluție a sistemului de ecuații care descriu mișcarea într-un sistem bifazic fluid—solid, cu o mișcare relativă a fazelor și fără contact permanent între particulele solide, corespunde stării de mișcare staționară într-un sistem cu structură omogenă.

O structură omogenă a unui astfel de sistem bifazic, format din două faze în interacțiune, se caracterizează prin valori constante în spațiu pentru fracția de goluri (ε) și vitezele celor două faze (**u**, **v**). Regimul staționar implică și invarianța în timp a acestor mărimi. Ca urmare, se poate spune că mișcarea staționară a fazelor, în cadrul unei structuri omogene, este definită de ecuațiile:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \quad (13)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \quad (14)$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \quad (15)$$

Soluția descrisă de ecuațiile (13)—(15) satisface identic ecuațiile de continuitate (1) și (2) sau (1′) și (2′), fiecare termen devenind zero. Satisfacerea ecuațiilor de mișcare este condiționată de satisfacerea formelor lor particulare corespunzătoare fluidizării omogene. Folosind, pentru ecuațiile de mișcare, ultimele forme de exprimare (11) și (12), ecuațiile de condiționare a soluției corespunzătoare stării de mișcare staționară într-un sistem cu structură omogenă sînt:

$$\frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} + (1-\varepsilon_0)(\rho_s - \rho_f)\mathbf{g} + \nabla\cdot\mathbf{E}_0^S = 0 \quad (16)$$

$$\nabla\cdot\mathbf{E}_0^F — \frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} + \rho_f \mathbf{g} = 0 \quad (17)$$

Considerînd o comportare reologică de tip vîscos, pentru fazele sistemului bifazic, ecuațiile constitutive ale eforturilor unitare sînt de forma:

$$\mathbf{E}^S = -p^S\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau}^S \quad (18)$$

$$\mathbf{E}^F = -p^F\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau}^F \quad (19)$$

În condițiile mișcării staționare într-un sistem cu structură omogenă, neexistînd mișcări relative * în cadrul aceleiași faze, eforturile unitare de tip vîscos sînt nule, iar particulele solide nu contribuie la presiunea statică totală a sistemului. Ca urmare, presiunea statică (parțială) a fazei fluide este egală cu presiunea totală a sistemului, p_0, iar ecuațiile (18) și (19) devin [1]:

$$\mathbf{E}_0^S = 0 \quad (20)$$

$$\mathbf{E}_0^F = -p_0\boldsymbol{\delta} \quad (21)$$

Folosind ecuațiile (20) și (21), ecuațiile de condiționare (16) și (17) se pot scrie sub o formă mai concretă:

$$\frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} + (1-\varepsilon_0)(\rho_s - \rho_f)\mathbf{g} = 0 \quad (22)$$

$$-\nabla p_0 — \frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} + \rho_f \mathbf{g} = 0. \quad (23)$$

Considerăm că este rațional să tratăm presiunea în faza fluidă, p^F, ca o variabilă dinamică, iar sistemul de ecuații (13)—(14), folosit pentru definirea mișcării

* La scara de calcul al mediilor locale.

staționare a unui sistem omogen, să fie completat cu ecuația:

$$p^F = p_0^F(x) = p_0(x). \tag{24}$$

Presiunea fazei solide, p^S, a cărei explicație constă în existența unei rezistențe elastice a fazei solide la variația fracțiunii de goluri, se poate elimina din ecuațiile de mișcare apelînd la o ecuație „de stare" [1].

Fluidizarea omogenă

Aceasta este un caz particular al soluției prezentate. Vitezele medii locale au forma particulară:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 = \mathbf{i}u_0 \tag{25}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 = 0, \tag{26}$$

$\mathbf{i}$ fiind versorul axei verticale îndreptată în sensul curgerii fluidului.

Cu mărimea accelerației gravitaționale dată de:

$$g = |\mathbf{g}|,$$

ecuațiile (22) și (23) devin:

$$\frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} - \mathbf{i}(1-\varepsilon_0)(\rho_s - \rho_f)g = 0 \tag{27}$$

$$\nabla p_0 + \frac{\mathbf{F}_0}{\varepsilon_0} + \mathbf{i}\rho_f g = 0. \tag{28}$$

Ecuația (27) exprimă egalitatea dintre greutatea aparentă a particulelor, conținute în unitatea de volum a sistemului, și forța totală de interacțiune a fazelor, determinată de rezistența la înaintare raportată, de asemenea, la unitatea de volum a sistemului. Ecuația (27) impune, totodată, ca forța de interacțiune, $\mathbf{F}_0$, să acționeze numai pe verticală, conducînd la ecuația scalară:

$$\frac{F_0}{\varepsilon_0} = (1-\varepsilon_0)(\rho_s - \rho_f)g, \tag{29}$$

care exprimă legea de expansiune a stratului fluidizat omogen, adică dependența dintre fracția de goluri și viteza fluidului.

Ecuația (28) se poate scrie, acum, sub forma:

$$\nabla p_0 = -\mathbf{i}\left(\frac{F_0}{\varepsilon_0} + \rho_f g\right), \tag{30}$$

indicînd existența unei variații unidimensionale a presiunii, și anume, pe verticală:

$$\frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x} = -\left(\frac{F_0}{\varepsilon_0} + \rho_f g\right). \tag{31}$$

Ținînd seamă și de ecuația (29), gradientul presiunii poate fi exprimat și sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x} = -[(1-\varepsilon_0)\rho_s + \varepsilon_0\rho_f]g, \tag{32}$$

arătînd că suma greutăților particulelor și fluidului din unitatea de volum ocupată de stratul fluidizat omogen egalează căderea de presiune pe unitatea de înălțime a stratului.

În condițiile fluidizării omogene, presiunea statică (parțială) a fluidului, egală cu presiunea statică a sistemului, este constantă într-un plan orizontal și este dată de o ecuație de forma:

$$p_0 = p_0(x) = p_c - \rho_0 g x, \tag{33}$$

în care p_c este o constantă de integrare, iar ρ_0, densitatea stratului fluidizat omogen:

$$\rho_0 = (1-\varepsilon_0)\rho_s + \varepsilon_0\rho_f. \tag{34}$$

Ecuația (33) este caracteristică calculului presiunii hidrostatice în fluide incompresibile și se poate determina pînă la o constantă de integrare.

Ecuațiile de mișcare specifice fazelor unui strat fluidizat

Asociind axa x cu versorul $\mathbf{i}$, după direcția generală de curgere a fluidului și considerînd că fazele sistemului au o comportare reologică de tip vîscos, ecuațiile (11) și (12) devin:

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s + \rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] - \rho_f(1-\varepsilon)\left(1 + \frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] - \frac{\mathbf{F}}{\varepsilon} + \mathbf{i}(1-\varepsilon)(\rho_s - \rho_f)g + \nabla p^S - \nabla\cdot\tau^S = 0 \tag{35}$$

$$\rho_f\left[1 + (1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right]\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] - \rho_f(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] + \nabla p^F - \nabla\cdot\tau^F + \frac{\mathbf{F}}{\varepsilon} + \mathbf{i}\rho_f g = 0 \tag{36}$$

Pentru obținerea ecuațiilor de mișcare a fazelor unui strat fluidizat, vom ține seama că mărimile fizice implicate la descrierea stării de mișcare (ε, $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ și p^F), evaluate în condițiile fluidizării omogene,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0; \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}_0 = \mathbf{i}u_0; \\ \mathbf{v} &= \mathbf{v}_0 = 0; \\ p^F &= p^F{}_0(x) = p_0(x), \end{aligned} \tag{37}$$

trebuie să satisfacă ecuațiile condiționante (29) și (31).

Avînd în vedere că ecuațiile (29) și (31) conțin forța $\mathbf{F}$ sub formă neexplicită, ecuațiile de mișcare care ne interesează se vor obține prin eliminarea produsului $(\rho_s - \rho_f)g$, între ecuațiile (35) și (29) și a produsului $\rho_f g$, între ecuațiile (36) și (31):

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s + \rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] - \rho_f(1-\varepsilon)\left(1 + \frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] + (1-\varepsilon)\frac{F_0}{\varepsilon_0(1-\varepsilon_0)}\left(\mathbf{i} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\frac{\mathbf{F}}{F_0}\right) + \nabla p^S - \nabla\cdot\tau^S = 0 \tag{38}$$

$$\rho_f\left[1 + (1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right]\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] - \rho_f(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] + \left(\nabla p^F - \mathbf{i}\frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x}\right) - \nabla\cdot\tau^F + \frac{F_0}{\varepsilon_0}\left(\frac{\mathbf{F}}{F_0}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} - \mathbf{i}\right) = 0 \tag{39}$$

Este mai comod, pentru soluționările ecuațiilor de mișcare, să se înlocuiască F_0/ε_0 cu greutatea aparentă a particulelor din unitatea de volum în condițiile fluidizării omogene, ecuația (29):

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s+\rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right]-\rho_f(1-\varepsilon)\left(1+\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right]+(1-\varepsilon)g\Delta\rho\left(\mathbf{i}-\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\frac{\mathbf{F}}{F_0}\right)+\nabla p^S-\nabla\cdot\tau^S=0 \tag{40}$$

$$\rho_f\left[1+(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right]\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right]-\rho_f(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right]+\left(\nabla p^F-\mathbf{i}\frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}x}\right)-\nabla\cdot\tau^F+(1-\varepsilon_0)g\Delta\rho\left(\frac{\mathbf{F}}{F_0}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}-\mathbf{i}\right)=0 \tag{41}$$

Așa cum s-a arătat în prima notă [1], dacă variațiile fracției de goluri, ε, nu sînt prea mari, presiunea statică (parțială) a fazei solide se poate exprima prin ecuația:

$$p^S\approx\chi_0^S\frac{\varepsilon_0-\varepsilon}{1-\varepsilon_0}, \tag{42}$$

cu modulul de elasticitate dat de expresia:

$$\chi_0^S=(1-\varepsilon_0)\left(-\frac{\partial p^S}{\partial\varepsilon}\right)_{u_s,\,\varepsilon_0} \tag{43}$$

Ecuația de mișcare pentru faza solidă în cazul sistemelor cu variații mici ale fracției de goluri se obține introducînd ecuația (42) în ecuația (40):

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s+\rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right]-\rho_f(1-\varepsilon)\left(1+\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right]+(1-\varepsilon)g\Delta\rho\left(\mathbf{i}-\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\frac{\mathbf{F}}{F_0}\right)-\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\nabla\varepsilon-\nabla\cdot\tau^S=0 \tag{44}$$

Se observă ușor că sistemul de ecuații care definește complet fluidizarea omogenă — ecuațiile (13), (25), (26) și (37) — satisface identic ecuațiile de mișcare a fazelor unui strat fluidizat — ecuația (41) pentru faza fluidă și ecuația (40) sau (44) pentru faza solidă.

Concluzii

Fluidizarea omogenă trebuie să fie o soluție particulară a sistemului de ecuații care descriu fenomenele de mișcare în sisteme bifazice fluid-particule solide, cu mișcare relativă a fazelor și fără contact permanent între particulele solide.

Soluția particulară corespunzătoare fluidizării omogene este construită pornind de la definiție (stare de mișcare staționară a fazelor unui sistem fluidizat cu structură omogenă) și se impune ca ecuațiile de mișcare să fie satisfăcute identic de această soluție particulară, cu rol de stare de referință pentru fenomenele de mișcare dintr-un sistem fluidizat. S-au obținut, în felul acesta, ecuații specifice stratului fluidizat.

Fluidizarea omogenă poate să aibă, însă, o existență fizică sau numai ipotetică, după cum soluția staționară corespunzătoare acesteia este sau nu stabilă la mici perturbații.

Notații

C — coeficientul masei virtuale;
$\mathbf{E}^F$ — tensorul efortului unitar (parțial) efectiv al fazei fluide;
E^F_{ik} — componente carteziene ale tensorului $\mathbf{E}^F$;
$\mathbf{E}^S$ — tensorul efortului unitar (parțial) efectiv al fazei solide;
E^S_{ik} — componente carteziene ale tensorului $\mathbf{E}^S$;
$\mathbf{f}$ — forța totală (valoare medie locală) exercitată asupra unei particule ca rezultat al interacțiunii cu fluidul, reprezentînd forța totală de interacțiune a fazelor, raportată la o particulă;
f_i — componente carteziene ale forței $\mathbf{f}$;
$\tilde{\mathbf{f}}$ — forță de interacțiune a fazelor, componentă a forței $\mathbf{f}$ determinată de variațiile la scara particulelor și a distanțelor dintre ele;
$\tilde{f}_i$ — componente carteziene ale forței $\tilde{\mathbf{f}}$;
$\mathbf{F}$ — componentă a forței de interacțiune a fazelor $\tilde{n}\tilde{\mathbf{f}}$ (raportată la unitatea de volum), determinată de rezistența la înaintare;
$\mathbf{g}$ — vectorul accelerației gravitaționale;
g_i — componentele carteziene ale vectorului accelerației gravitaționale, $\mathbf{g}$;
$\mathbf{i}$ — versorul axei verticale;
n — numărul (valoare medie locală) particulelor pe unitatea de volum a sistemului;
p — presiunea statică a sistemului;
p^F — presiunea statică (parțială) a fazei fluide;
p^S — presiunea statică (parțială) a fazei solide;
t — timpul;
$\mathbf{u}$ — viteza fazei fluide;
u_i, u_k — componente carteziene ale vitezei u;
u_s — mărimea vitezei superficiale a fluidului;
$\mathbf{v}$ — viteza fazei solide;
v_i, v_k — componente carteziene ale vitezei v;
$\mathbf{x}$ — vectorul de poziție;
x_k — componente carteziene ale vectorului de poziție $\mathbf{x}$;
x — coordonata corespunzătoare direcției verticale;
δ — tensorul unitate;
ε — fracția de goluri (valoare medie locală);
ρ — densitatea stratului fluidizat;
ρ_f — densitatea fluidului;
ρ_s — densitatea particulelor solide;
τ^F — tensorul efortului unitar efectiv (parțial) vîscos al fazei fluide;
τ^S — tensorul efortului unitar efectiv (parțial) vîscos al fazei solide;
χ_0^S — modulul de elasticitate la compresiune a fazei solide;
$\nabla\rho = \rho_s - \rho_f$

Indicele zero se referă la stări staționare ale unor faze omogene.

Bibliografie

1. Filipescu-Țeculescu, M., Bratu, Em., Rev. de Chim., **27**, nr. 7, 1976, p. 591.
2. van Deemter J, J,. van der Laan, E. T. Apl. Sci Res. A **10**, 1961, p. 102.
3. Hintze, J. O. Appl. Sci. Res., A**11**, 1962, p. 33.
4. Jackson, R. Trans. Inst. Chem. Engrs., **41**, 1963, p. 13.
5. Pigford, R. L., Baron, T. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 81.
6. Murray, J. D. J. Fluid Mech., **21**, 1965, p. 465.
7. van Deemter, J. J., Proceedings of the International Symposium on Fluidization (editor A. A. Drinkenburg, Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 91.
8. Ruckenstein, E., Tzeculescu, M. Proceedings of the International Symposium on Fluidization (editor A. A. H. Drinkenburg, Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 180.
9. Ruckenstein, E., Tzeculescu-Filipescu M. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 1121.
10. Anderson, T. B., Jackson, R. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 1968, p. 12.
11. Jackson, R. Fluidization (editori Davidson, J. F., Harrison, D.), Academic Press, 1971, cap. 3.
12. Jackson, R. Chem. Eng. Progr,. Symp. Ser., **66**, 1970, p. 3.
13. Filipescu-Țeculescu, M. Rev. de Chim., **25**, nr. 6, 1974, p. 488.

* * *

ZAIRA MURGU
EMANOIL TVARDOCHLIB
GHEORGHE SUFARU
AUREL MURGU

Modelarea matematică a bilanțurilor de energie electrică

D.C. 66.012. 37.001.57.

A program for the balance of the electrical energy is presented in a general form so as to make it applicable in whatever enterprise. The utilization of this program makes it possible to compare the different variants by direct rollings on the computer thus creating the possibility of easily revealing the influence of the various technological parameters on the magnitude of energy consumption in an enterprise.

Cerințele crescînde de energie impun căutarea de noi resurse și totodată de noi căi de raționalizare a consumurilor energetice.

Bilanțurile energetice, ca studiu complex al transformării energiei în procesele de producție, constituie baza tehnică reală de fundamentare a măsurilor organizatorice și tehnice eficiente, pentru creșterea randamentului de utilizare a energiei pe ansamblul instalațiilor și pe părțile lor componente.

La întocmirea bilanțurilor energetice sînt necesare numeroase informații, care sînt cerute de numărul mare de variabile și obiecte în analiză.

Pentru micșorarea timpului de calcul și sistematizarea cu ușurință a rezultatelor, s-a impus tratarea matematică cu mijloace moderne de calcul. Modelarea matematică a bilanțurilor energetice pe calculatoare cifrice cere: codificarea și clasificarea consumatorilor, un mod organizat de culegere a datelor apelînd la sistemul informațional existent în întreprinderi și la posibilitățile curente de măsură; el permite editarea tipizată a valorilor mărimilor cuprinse în bilanțuri.

Avînd în vedere cele arătate, în lucrare se prezintă un program pentru modelarea bilanțurilor energetice, care a fost aplicat în industria fibrelor sintetice și cea alimentară și care a permis cu ușurință stabilirea bilanțului real al energiei electrice.

1. Considerații generale

Consumul de energie este legat prin corelații multiple cu parametrii de producție. Felul parametrilor, numărul lor, cît și tipul corelării depinde de procesul tehnologic, de ramura productivă, de soluția constructivă, de tipul consumatorilor. De aceea, pentru stabilirea variabilelor principale și a variantei optime este necesară cunoașterea unui număr mare de date statistice.

Efectuarea unui bilanț energetic cu ajutorul calculatorului cifric prezintă o serie de avantaje față de calculul cu mașini de calculat de birou. Astfel, numărul de date ce pot fi prelucrate crește considerabil, specialistul nefiind obligat, din considerente de timp real de lucru, să limiteze numărul de informații introduse în calcul. De asemenea, fiind degrevat de munca de calcul, specialistul poate să utilizeze timpul pentru culegerea cît mai multor date și efectuarea unui număr cît mai mare de măsurători.

În felul acesta, precizia rezultatelor crește și devine posibilă analiza amănunțită a fluxurilor de energie.

În lucrările efectuate în acest domeniu există propuneri de modelare a diferitelor părți ale bilanțurilor energetice pe diferite mașini de calcul, propuneri ce caută să simplifice sau să organizeze modul de culegere a datelor. În această lucrare se pleacă de la informațiile existente în întreprinderi, de la mijloacele de măsură posibile în întreprindere și de la metodologia obligatorie prezentată în normativul [1]. Modelarea s-a executat pe calculatorul Felix 256, programul fiind scris în limbaj Fortran.

2. Culegerea datelor

În cadrul bilanțurilor energetice pe întreprindere este necesar să se evidențieze distinct principalele secții și instalații consumatoare și să se precizeze „conturul bilanțului", adică suprafața închisă care cuprinde limitele față de care se consideră intrările, respectiv ieșirile de energie [2]. Pentru întocmirea bilanțurilor pe secții trebuie să se țină seamă de toți consumatorii din secție, pentru fiecare din ei aflîndu-se energiile intrate și ieșite, precum și pierderile de energie.

La întocmirea unui bilanț o parte din mărimi se stabilește din datele statistice aflate în evidența tehnică a întreprinderii, iar altă parte se determină prin măsurători sistematice efectuate asupra obiectelor analizate. În cazul întocmirii unui bilanț electric obiectele analizate sînt: transformatoare, cabluri de alimentare, motoare, generatoare, reactanțe, rezistențe.

Pentru fiecare obiect analizat trebuie să se cunoască poziția în fluxul de energie; se colectează de pe teren datele nominale de funcționare a acestora, după care trebuie să se măsoare mărimile variabile ce intervin la definirea energiei absorbite și a pierderilor de energie în obiect. Aceste măsurători se efectuează

în condiții medii de funcționare, pe perioade de timp determinate în raport cu specificul procesului tehnologic (pentru sarcină maximă și minimă, aflîndu-se apoi valorile medii de funcționare).

La stabilirea sarcinilor de funcționare și a zilelor medii de lucru se utilizează datele statistice din evidența tehnică a întreprinderii. De asemenea, pentru determinarea timpului real de funcționare a agregatelor, din evidența tehnică, se scoate timpul de stagnare a fiecărui agregat separat.

În privința procedeului și a mărimilor ce trebuie determinate prin măsurători, acestea sînt arătate detaliat în lucrările [1—4]. Se recomandă ca toate mărimile care se introduc în bilanț să se obțină din măsurători directe. Numai în cazul în care nu este posibil acest lucru, ele vor fi determinate prin măsurători indirecte. Este de dorit ca aceste măsurători să se execute în zile medii de funcționare, în mai multe etape și să cuprindă o perioadă de timp mai îndelungată.

În datele colectate pentru modelul matematic, s-a ținut seama de situația existentă în uzine: la tablourile de distribuție și direct la fiecare consumator s-au măsurat curenții cu aparate indicatoare. De asemenea, s-au măsurat rezistențele și factorii de putere în condiții reale de lucru. Ca bază de calcul s-a luat bilanțul real zilnic; pentru stabilirea lui s-au făcut măsurători pe decade, zile de lucru caracteristice, în decursul unui an.

3. Relații de calcul

Ecuația bilanțului energetic valabil pentru unul sau mai multe obiecte, secții sau întreprinderi este:

$$W_i = W_u + \Delta W = (P_u + \Sigma\Delta p) \cdot t_1$$

unde:

W_i este energia intrată;
W_u și p_u — energia, respectiv puterea utilă;
ΔW și $\Sigma\Delta p$ — pierderile de energie, respectiv de putere;
t_1 — timpul de funcționare.

Cu această ecuație s-a determinat în final energia internă în întreprindere, care se compară cu valorile înregistrate la contorul de intrare.

Pentru obiectele analizate, puterile utile și pierderile de putere s-au calculat în funcție de curenții medii măsurați, pe un interval de timp. Astfel, s-au obținut bilanțurile orare și zilnice pe obiecte, din suma cărora au rezultat bilanțurile pe secții iar, prin însumarea bilanțurilor secțiilor s-a stabilit bilanțul zilnic pe întreprindere. Bilanțurile zilnice au servit ca bază pentru obținerea bilanțurilor orare, lunare și anuale.

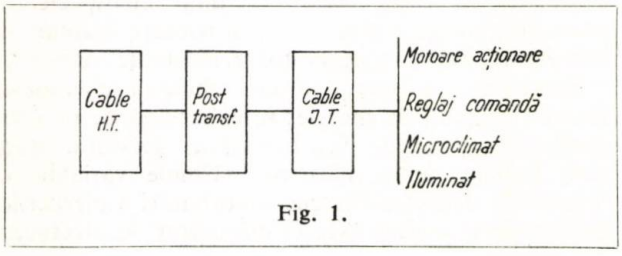


Fig. 1.

La stabilirea bilanțurilor anuale s-a plecat de la timpul convențional mediu, care s-a determinat din timpii acordați prin cronograme de proiectare și din cei de stagnare, precum și din timpii de revizie și curățenie.

În cazul în care un parametru de funcționare are influență pregnantă asupra funcționării mașinilor de lucru, iar acest parametru (presiune, temperatură, viteză) a avut diferite valori distincte în perioade mari de timp, se fac măsurători și calcule sistematice în modul arătat, în fiecare din aceste perioade. Prin însumarea energiilor absorbite rezultate astfel se obține consumul de energie în timpul total analizat.

Schema fluxului energiei electrice într-o întreprindere este arătată în figura 1. Mergînd în sens invers fluxului de energie, se vor prezenta relațiile utilizate la determinarea puterii absorbite de motoarele de acționare și pierderile în diferitele elemente:

a. *Motoare de acționare*

Puterea absorbită pentru motoarele de curent alternativ este dată de relația:

$$P_a = \sqrt{3} \cdot U_1 \cdot I_{m1} \cdot \cos \varphi_m,$$

iar pentru motoarele de curent continuu de relația:

$$P_a = U \cdot I_m$$

Suma pierderilor nominale în motor este:

$$\Delta P_m = P_{an} - P_n.$$

Deoarece pierderile variabile nominale sînt:

$$\Delta P_{vM} = 3 \cdot R_e I_n^2 K_f^2,$$

pierderile constante în motor rezultă:

$$\Delta P_{kM} = \Delta P_M - \Delta P_{vM}.$$

Se pot calcula pierderile constante pe agregat cu relația:

$$\Delta P_k = K_a \cdot \Delta p_{kM2},$$

iar pierderile variabile în condiții de lucru cu relația:

$$\Delta p_v = 3 R_e K_s I_m^2 \cdot K_f^2$$

La aceste pierderi se mai adaugă pierderile în conductoarele de alimentare a motoarelor de la tablourile de distribuție:

$$\Delta P_1 = 3 r_c I_m^2 \cdot K_f^2$$

Atunci puterea utilă devine:

$$P_u = P_a - (\Delta P_K + \Delta P_v + \Delta P_1);$$

coeficientul de încărcare a motorului rezultă:

$$K = P_u / P_n.$$

b. *Cablurile de alimentare de joasă tensiune*

Pierderile în cablurile de alimentare de la tablourile de distribuție a mașinilor de lucru la tablourile pe secții și spre posturile de transformare se stabilesc cu relația:

$$\Delta P_c = 3 \cdot r_c \cdot I_{md}^2 \cdot K_f^2$$

La fel se obțin și pierderile în cablurile de medie tensiune și înaltă tensiune; la stabilirea rezistenței echivalente r_c se ține seamă de configurația cablului.

c. *Pierderile în transformatoare*

Aceste pierderi se determină în raport cu încărcarea transformatorului în funcție de pierderile în gol Δp_0 și în scurtcircuit ΔP_{sc} ale acestuia și care sînt date în cataloage. Pentru o substație cu n transformatoare identice pierderile devin:

$$\Delta P_T = (\Delta P_0 + \beta^2 \cdot \Delta P_{sc})n$$

unde $\beta = K_f \cdot I_m / I_n$ reprezintă coeficientul de încărcare a transformatorului.

4. Programul întocmit

Prin programul întocmit se pot calcula puterile și energiile în motoare, transformatoare și cabluri de alimentare. În formatul programului s-a ținut seamă de valorile uzuale ale mărimilor introduse în calcul. Programul este explicitat printr-un comentariu ce conține lista variabilelor utilizate și semnificația acestora. Ele sînt destul de generale. Pentru a se putea urmări cu ușurință desfășurarea programului, în figura 2 se prezintă schema-bloc.

În tabele se dă un exemplu pentru a se arăta modul în care apar rezultatele bilanțului. La prezentarea datelor de bilanț este prevăzută tabelarea acestora, astfel: pentru motoarele de acționare se întocmește tabelul 1, care cuprinde datele nominale și datele de funcționare; tabelul 2 obținut de la calculator dă pentru fiecare consumator (la același număr de ordine ca în tabelul 1) datele rezultate din calcul privind puterile, energiile și pierderile pe consumator. Pentru transformatoare și cabluri de alimentare toate datele necesare de bilanț se prezintă tabelar pe imprimantă în tabelele 3 și 4.

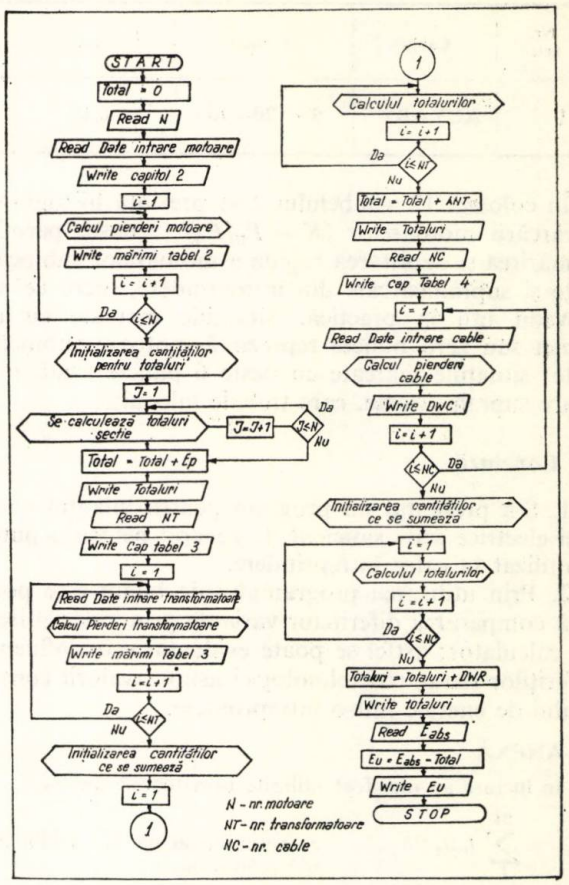


Fig. 2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Utilaj antrenat	Consumator	Date nominale					Date de funcționare					Cablu alimentare		Nr. motoare identice	P_i total, kW
			P_n	U_n	I_n	rot/min n	cos φ n	t/24 ore, h	I_m A	cos φ	Io A	R Ω	S mm²	L m		
1	Ventilator	motor asincron trifazat	7,5	380	11,8	1450	0,88	4	7,2	0,8	4	0,8	4×4	51	3	22,5

Tabelul 2

Nr. crt.	P_n kW	I_m A	P_a kW	ΔP_k kW	ΔP_l kW	ΔP_v kW	$\Sigma \Delta P$ kW	P_u kW	Nr. motoare	K	Histogramă	W_a kWh	W_u kWh	ΔW kWh
1	7,5	9	4,73	1,84	0,72	0,25	2,82	1,91	3	0,25	•	284,3	114,9	169,4

Tabelul 3

Nr. crt.	Posturi	Nr. trans. identice	Trans-formatoare	P_n kW	U_n kV	I_n A	I_m A	β	K_f	ΔP_T kW	ΔWr/zi kWh	ΔWt/an MWh
1	1	2	T_1	1000	6/0,4	1450	450	0,34	1,1	5,11	125	45

Tabelul 4

Nr. crt.	Cablu	S, mm²	L, m	I_m, A	ΔPr, kW	$\Delta W_{R/zi}$, kWh	$\Delta W_{R/an}$, MWh
1	ACYABY	3×120+70	0,18	130	0,12	2,45	0,74

În coloana 12 a tabelului 2 se prezintă histograma încărcării motoarelor ($K = P_u/P_n$); aceasta permite urmărirea şi depistarea rapidă a motoarelor subîncărcate şi supraîncărcate din întreprindere, lucru ce s-a dovedit util în practică. Situaţiile marcate cu un punct sau zero puncte reprezintă motoare subîncărcate; situaţiile marcate cu peste 6 puncte arată motoare supraîncărcate, care trebuie înlocuite.

5. Concluzii

1. S-a prezentat un program pentru bilanţul energiei electrice scris suficient de general pentru a putea fi utilizat în orice întreprindere.

2. Prin utilizarea programului de bilanţ este posibilă compararea diferitelor variante prin rulări direct pe calculator; astfel se poate evidenţia uşor influenţa diferiţilor parametri tehnologici asupra valorii consumului de energie într-o întreprindere.

ANEXĂ

În lucrare au mai fost utilizate următoarele notaţii:

$I_{mf} = \sum_{1}^{24} I_{orar}/24$ — curentul mediu pe zi stabilit din măsurători orare;

P_n — puterea nominală a motorului;

$K_f = \sqrt{I^2_{orar}/24} / I_{mf}$ — coeficientul de formă al curbei curentului ($1 < K_f < 1{,}1$);

R_e — rezistenţa echivalentă a motorului stabilită ca în lucrarea [1];

$K_a = 1 + \Delta P_L/\Delta P_M$ — coeficient ce ţine seamă de aportul pierderilor în maşina de lucru, luat din datele de proiectare ($1 < K_a < 1{,}4$);

I_{dm} — curentul mediu pe tabloul de distribuţie. Indicile „n" se referă la valori nominale; indicele „l" la valori pe linie, iar indicele „d" la valori distribuite de tablourile de distribuţie; K_s — coeficientul pierderilor suplimentare în motor ($1 < K_s < 2$[4]).

Bibliografie

1. * * * Normativ privind metodica de întocmire şi analiză a bilanţurilor energetice în întreprinderile industriale şi similare E (2+7) — 70, Oficiul de documentare energetică, Bucureşti, 1973.
2. Elefterescu, M. Întocmirea şi analiza bilanţurilor energetice în întreprinderile industriale şi similare. Consfătuirea privind bilanţurile energetice, Bucureşti, 1974.
3. Feldman, V., Văleanu, V. Utilizarea raţională a energiei electrice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
4. * * * Manualul inginerului electrician, VIII, Ed. tehnică, Bucureşti, 1960.

* * *

recenzie

CLIFFORD W. FOWLER, Ureea and Ureea Phosphate Fertilizers. **Îngrăşăminte de uree şi fosfat de uree.** Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey 1976, 265 pag.

Lucrarea descrie peste 120 de procese de fabricare şi de obţinere a îngrăşămintelor care conţin uree şi fosfat de uree drept substanţe nutritive primare, pe baza trecerii în revistă a brevetelor înregistrate în S.U.A. în acest domeniu. Sînt prezentate procedeele generale de preparare a îngrăşămintelor solide mixte de uree cu fosfaţi şi sulfat de amoniu, formaldehidă, potasiu, azotat de amoniu ş.a., redîndu-se pentru fiecare compus în parte, alături de tehnologia de fabricare unele elemente privind posibilităţile de recirculare a produselor. Se insistă de asemenea asupra tehnicilor de obţinere a unor îngrăşăminte cu un conţinut ridicat de azot insolubil în apă, cu referiri la metodologia de diferenţiere a conţinutului de azot insolubil în apă. Posibilităţile de obţinere a unor îngrăşăminte granulare cu conţinut de microelemente (Cu, Mn, Zn, Fe, Ti, B, ş.a. şi de utilizare a nămolurilor uzate sînt de asemenea redate în cadrul proceselor generale de preparare a îngrăşămintelor solide mixte.

Un capitol special al lucrării se referă la procese de tratare a produsului activ pentru prevenirea aglutinării şi a solubilizării acestuia în apă. Alături de tehnicile bazate pe utilizarea unor aditivi de tetraizopropilnaftalină se trec în revistă diferite procedee de acoperire cu răşini polimerice, ulei mineral şi lignosulfonat de calciu, încapsulări polisulfurice, acoperiri cu săruri insolubile ale unor micronutrienţi (Fe, Mn, Cu, ş.a.) pentru obţinerea unor preparate cu proprietăţi active pe o durată mai mare de timp.

Dintre posibilităţile de prevenire a aglutinării se insistă asupra acoperirilor cu polimeri termoplastici (polietilenă, policlorură de vinil, poliacrilonitril), tratări cu $CaCO_3$ şi MgO, derivaţi triazinici.

Pornind de la faptul că, în general, viteza de pierdere a azotului amoniacal provenit din hidroliza enzimatică a ureei este cuprinsă între 10—80%, lucrarea tratează de asemenea inhibitorii ureazei ca posibilitate de prevenire şi diminuare a acestui proces. Se prezintă astfel proprietăţile şi reţetele de aplicare a acidului piridin-3-sulfonic, alchilditiocarbamaţi, benzochinona, amestecuri de bor şi octadecilamină, ş.a., şi eficienţa acestora.

Se redau totodată utilizarea şi proprietăţile diureidelor şi a altor derivaţi cu o discutare a vitezei de eliberare a azotului şi a procesului de nitrificare.

Ţinînd cont de avantajele pe care le posedă concentratele de îngrăşăminte sub formă lichidă, se trec în revistă procedeele de preparare a unor amestecuri de uree — formaldehidă, fosfaţi de uree în soluţii amoniacale, geluri de fosfat de calciu, ş.a.

De menţionat că lucrarea prezintă totodată referiri speciale la controlul poluării rezultate de la fabricarea îngrăşămintelor de uree, la tipuri de efluenţi şi la posibilităţi de tratare şi reutilizare a apelor uzate de acest tip. Cartea cuprinde 6 capitole şi un index al inventatorilor şi al brevetelor înregistrate în S.U.A. în acest domeniu.

A. VARDUCA

MARIUS MUNTEANU

Dinamica sitelor pendulare

II. Generator cu doi volanți cu mase neechilibrate ce se rotesc în același sens

D.C. 621.92

The movement of the working part of pendulating sieves driven by a vibration generator with two flywheels with unbalanced masses rotating in the same direction are analysed. The movement is described by a system of non-linear differential equations with variable coefficients. Analytical expressions of the solutions of the equation system for the case of the fundamental components of small-amplitude periodical movements are obtained. By modyfying the phase displacement angle between the unbalanced masses there have been obtained three main types of movements in the working parts, namely an irregular precessional movement, a rectilineal translation movement and a vibrating movement around a fixed axle.

Spre deosebire de cazul generatorului de vibrații cu un volant, descris în prima parte a acestui articol [1], cînd între volant și organul de lucru există un cuplaj rigid, generatorul cu doi volanți permite o mișcare relativă a ansamblului organ de lucru și volanți, care sînt antrenați, la rîndul lor, în același sens cu o viteză unghiulară constantă ω.

Tot în prima parte a articolului au fost deduse expresiile momentului cinetic absolut al unei site pendulare în raport cu articulația fixă ([1], fig. 1, relațiile (7)). Aceste relații se păstrează, cu excepția momentului cinetic al mișcării relative *Koc*, care depinde de tipul generatorului de vibrații.

Ecuațiile diferențiale ale mișcării

Momentul cinetic al mișcării relative se calculează cu relațiile:

$$K_{0c} = K_{1c} + K'_{2c} + K''_{2c}$$

$$K'_{2c} = K_{2cr} + K'_{2cg};\ K''_{2c} = K_{2cr} + K''_{2cg} \qquad (1)$$

Se consideră cazul general cînd defazajul dintre cele două mase neechilibrate este un unghi oarecare α (fig. 2).

Conform figurilor 3a și 3b se obține:

$$K_{1c} = -m_2 i_2^2 \Omega;\ K_{2cr} = \frac{mr^2}{2}(\omega - \Omega) - mr^2\Omega$$

$$K'_{2cg} = m_0 e^2(\omega - \Omega) + m_0 r e \cos(\omega t + \alpha)(\omega - 2\Omega) - m_0 r_i^2 \Omega$$

$$K''_{2cg} = m_0 e^2(\omega - \Omega) - m_0 r e \cos(\omega t + \alpha)(\omega - 2\Omega) - m_0 r^2 \Omega$$

Rezultă:

$$K_{0c} = -\left[I'_1 - 4m_0 r e \sin\frac{\alpha}{2}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\right]\Omega + \left[I''_1 - 2m_0 r e \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}\right]\omega \qquad (2)$$

cu notațiile:

$$I'_1 = m_2 i_2^2 + 3mr^2 + 2m_0 r^2 + 2m_0 e^2$$

$$I''_1 = mr^2 + 2m_0 e^2 \qquad (3)$$

În figura 4 sînt reprezentate forțele de inerție în mișcarea relativă, care apar în urma antrenării volanților cu viteza unghiulară constantă ω. În raport cu punctul fix 0, aceste forțe devin forțe excitatoare și produc mișcările staționare ale sitei.

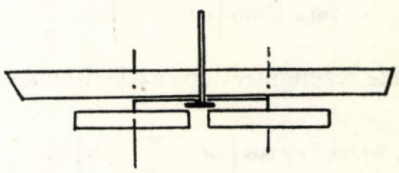


Fig. 1.

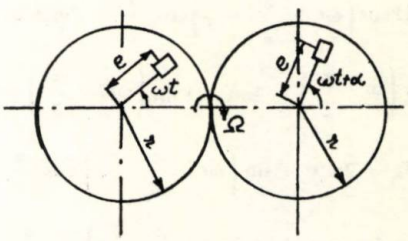


Fig. 2.

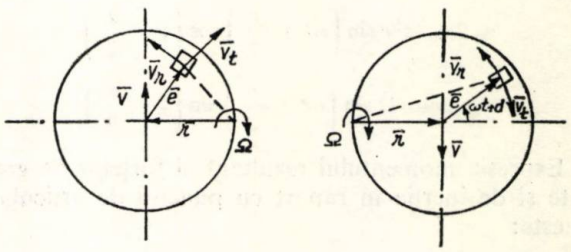


Fig. 3.

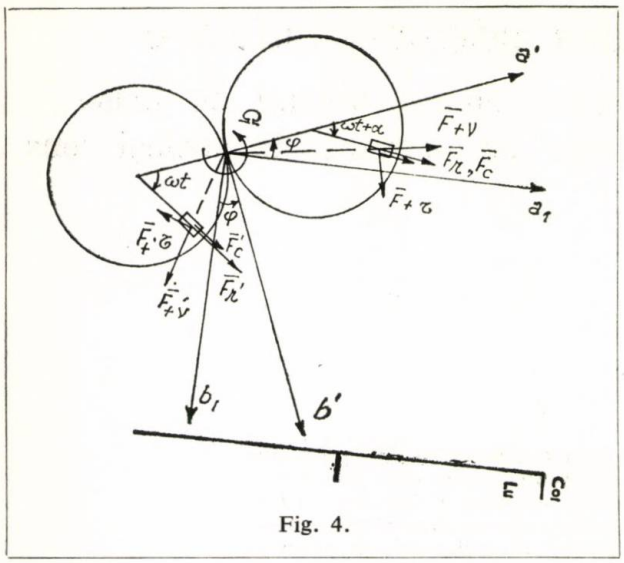


Fig. 4.

Proiecţiile rezultantei sistemului forţelor de inerţie după axele Oa' şi Ob' sînt (fig. 4):

$$F_{a'} = 2m_0 e\,\omega^2 \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 4m_0 e\,\omega\,\Omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} - 2m_0 e\,\Omega^2 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} - 2m_0\,\dot{\Omega} e \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} \quad (4)$$

$$F_{b'} = 2m_0\, e\omega^2 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 4m_0 e\,\omega\,\Omega\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 2m_0 e\,\Omega^2 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} - 2m_0 e\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2}$$

Proiecţiile rezultantei după axele sistemului $a_1 Ob_1 c_1$ sînt:

$$F_{a_1} = 2m_0 e\,\omega^2 \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 4m_0 e\omega\,\Omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 2m_0 e\,\Omega^2 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) - 2m_0\, e\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right)$$

$$F_{b_1} = 2m_0 e\,\omega^2 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 4m_0\, e\,\omega\,\Omega\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right)\cos\frac{\alpha}{2} + 2m_0\,\Omega^2 e\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) - 2m_0 e\,\dot{\Omega}\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) \quad (5)$$

Expresia momentului rezultant al forţelor de greutate şi de inerţie în raport cu punctul de articulaţie 0 este:

$$\overline{M_0} = (-lF_{b_1} + lG\gamma)\bar{I} + (lF_{a_1} - lG\beta)\bar{J} + (lF_{b_1}\beta - lF_{a_1}\gamma)\bar{K} \quad (6)$$

Momentele de inerţie care intervin în expresiile momentului cinetic se calculează succesiv în raport cu sistemele de referinţă $a'Ob'c'$, $a_1Ob_1c_1$ şi $xOyz$. Ţinînd seamă că unghiul γ este foarte mic şi că unghiul φ are o variaţie lentă în raport cu ω, considerînd valorile medii $\overline{\sin^2\varphi} = \frac{1}{2}$ şi $\overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2}$ se obţine în final:

$$I_2 = I_3 = I = \frac{m_1 l_1^2}{2} + \frac{3m r^2}{2} + m_0 e^2 + m_0 r^2 + (m_1 + 2m + 2m_0) l^2 - 2m_0 re \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} \quad (7)$$

$$I_1 = m_1 i_1^2 + 3mr^2 + 2m_0 e^2 + 2m_0 r^2 - 4m_0 re \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} \quad (8)$$

Derivatele expresiilor momentului cinetic ([1] expresiile (7)) sînt:

$$\dot{K}_{0x} = -I\ddot{\gamma} + \beta K_{0c} + \dot{\beta} K_{0c}$$
$$\dot{K}_{0y} = I\ddot{\beta} + \dot{\gamma} K_{0c} + \gamma \dot{K}_{0c} \quad (9)$$
$$\dot{K}_{0z} = I\beta\ddot{\gamma} + (I_1 - I)\dot{\beta}\dot{\gamma} + I_1\dot{\beta}\dot{\gamma} + \dot{K}_{0c}$$

unde I şi I_1 sînt daţi de relaţiile (7) şi (8), iar $\dot{K}_{oc}$ conform relaţiei (2) este:

$$\dot{K}_{0c} = -\dot{\Omega}\left[I_1' - 4m_0 re \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2}\right] + 4m_0 re\,\omega\,\Omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} - 2m_0 re\,\omega^2\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\sin\frac{\alpha}{2} \quad (10)$$

Aplicînd teorema momentului cinetic şi ţinînd seama de relaţiile (5), (6), (9) şi (10) se obţine sistemul de ecuaţii diferenţiale neliniare cu coeficienţi periodici:

$$I\ddot{\gamma} + (I_1' - 2a)\dot{\beta}\Omega - (I_1'' - a)\omega\dot{\beta} + (I_1' - 2a)\beta\dot{\Omega} - 2b\omega\beta\Omega + Gl\gamma + b\omega^2\beta - q\omega^2\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{1} - \varphi\right) - 2q\omega\,\Omega\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) - n\Omega^2\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + n\dot{\Omega}\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) = 0$$

$$I\ddot{\beta} - (I_1' - 2a)\dot{\gamma}\,\Omega + (I_1'' - a)\,\omega\dot{\gamma} - (I_1' - 2a)\,\gamma\,\dot{\Omega} + 2b\omega\gamma\Omega + Gl\beta - b\omega^2\gamma - g\omega^2\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) - 2g\,\omega\,\Omega\cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) - n\Omega^2\sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + n\dot{\Omega}\cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) = 0 \quad (11)$$

$$I\beta\ddot{\gamma} + (I_1 - I)\ddot{\beta}\gamma + I_1\dot{\beta}\dot{\gamma} - (I_1' - 2a)\dot{\Omega} + 2b\,\omega\,\Omega - q\beta\omega^2\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) - 2q\,\omega\,\Omega\beta\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) -$$

$$- n\beta\,\Omega^2 \cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) + n\beta\,\dot{\Omega} \sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) +$$

$$+ q\gamma\,\omega^2 \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2} - \varphi\right) + n\gamma\,\Omega^2 \sin\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) -$$

$$- n\gamma\,\dot{\Omega} \cos\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right) = b\omega^2$$

Notațiile făcute sînt:

$$a = 2m_0\,re \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right) \sin\frac{\alpha}{2}\,;\quad q = 2m_0\,el \cos\frac{\alpha}{2} \qquad (12)$$

$$b = 2m_0\,re \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right) \sin\frac{\alpha}{2}\,;\quad n = 2m_0\,el \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)$$

Studiul mișcării

Din motivele menționate în prima parte nici în acest caz nu s-au luat în considerație rezistențele din sistem. Amplitudinile mișcărilor vibratorii fiind foarte mici, traiectoria centrului de greutate va fi conținută într-un plan tangent la sferă.

Înmulțind prima din ecuațiile (11) cu $-\beta$, iar a doua cu γ și ambele adunîndu-se cu a treia, rezultă:

$$- \dot{\Omega}(I_1' - 2a)(\beta^2 + \gamma^2 + 1) + \Omega\,[-(I_1' - 2a)(\beta\dot{\beta} +$$

$$+ \dot{\gamma}\gamma) + 2b\,\omega\,(\beta^2 + \gamma^2 + 1)] + I(\ddot{\beta}\gamma + \beta\,\dot{\gamma}) + (I_1'' - a)(\beta\dot{\beta} +$$

$$+ \gamma\dot{\gamma})\,\omega - b\omega^2(\beta^2 + \gamma^2 + 1) = 0 \qquad (13)$$

Dacă se notează

$$I = I' - 2a;\quad I' = \frac{m_1 i_1^2}{2} + \frac{3m\,r^2}{2} + m_0 e^2 + m_0 r^2 +$$

$$+ (m_1 + 2m + 2m_0)l^2 \qquad (14)$$

expresia (13) devine:

$$\dot{\Omega} + \Omega\left[\frac{1}{2(\beta^2 + \gamma^2 + 1)} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\beta^2 + \gamma^2) - \frac{2b}{J_1' - 2a}\,\omega\right] +$$

$$+ \frac{b}{I_1' - 2a}\,\omega^2 - \frac{I_1'' - a}{I_1' - 2a}\,\omega\,\frac{1}{2(\beta^2 + \gamma^2 + 1)}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\beta^2 + \gamma^2) -$$

$$- \frac{I' - a}{I_1' - 2a} \cdot \frac{1}{\beta^2 + \gamma^2 + 1} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\dot{\beta}\gamma) = 0 \qquad (15)$$

Neglijînd termenul care conține derivata produsului $\dot{\beta}'\gamma$ și notînd:

$$\varepsilon = \beta^2 + \gamma^2 \qquad (16)$$

rezultă:

$$\dot{\Omega} + \Omega\left(\frac{1}{2(\varepsilon + 1)} \cdot \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} - \frac{2b\omega}{J_1' - 2a}\right) +$$

$$+ \frac{b}{J_1' - 2a}\,\omega^2 - \omega\,\frac{J_1'' - a}{J_1' - 2a} \cdot \frac{1}{2(\varepsilon + 1)} \cdot \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (17)$$

Ecuația diferențială (17) poate fi considerată o ecuație de tipul:

$$\dot{\Omega} + \Omega p(t) = Q(t) \qquad (18)$$

Pentru condițiile inițiale $t = 0$; $\Omega = 0$; $\beta = 0$; $\gamma = 0$ ($\varepsilon = 0$) soluția acestei ecuații este de forma:

$$\Omega = \mathrm{e}^{-\int_0^t p(t)\,\mathrm{d}t} \int_0^t Q(t)\, e^{\int_0^t p(t)\,\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t \qquad (19)$$

Termenii din ecuația (19) se pot pune sub forma:

$$\int_0^t p(t)\,\mathrm{d}t = \ln(\varepsilon + 1)^{\frac{1}{2}}\,\frac{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{I_1' - 2a_0 \sin\frac{\alpha}{2}}$$

$$Q(t)\,\mathrm{e}^{\int_0^t p(t)\,\mathrm{d}t} = \omega\,\frac{I_1''}{I_1' - 2a_0 \sin\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{1}{2(\varepsilon + 1)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} -$$

$$- \frac{\omega}{I_1' - 2a_0 \sin\frac{\alpha}{2}} \cdot \left[a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right) \frac{1}{2(\varepsilon + 1)^{\frac{1}{2}}}\,\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} +\right.$$

$$\left. + \omega a_0 \cos\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)(\varepsilon + 1)^{\frac{1}{2}}\right]$$

Relația (19) va avea în final următoarea expresie:

$$\Omega = \omega\,\frac{I_1'' - a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} -$$

$$- \omega\,\frac{I_1'' - a_0 \sin\frac{\alpha}{2}}{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}\,(\varepsilon + 1)^{-\frac{1}{2}} \qquad (20)$$

unde s-a notat $a_0 = 2m_0 re \sin\frac{\alpha}{2}$. Deoarece ε este foarte mic, $(\varepsilon + 1)^{-\frac{1}{2}} \simeq 1 - \frac{\varepsilon}{2}$. Deci:

$$\Omega = \omega\,\frac{I_1'' - a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} +$$

$$+ \omega\,\frac{\varepsilon}{2}\,\frac{I_1'' - a_0 \sin\frac{\alpha}{2}}{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (21)$$

Viteza unghiulară are o variație periodică, fiind compusă dintr-un termen principal și un termen secundar, proporțional cu coordonata polară ε a centrului de greutate. Ordinul de mărime a lui ε

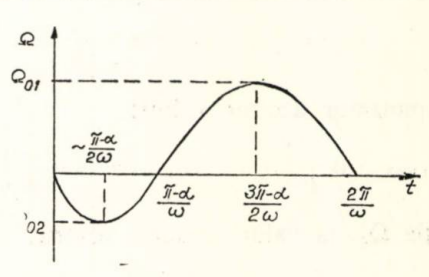


Fig. 5.

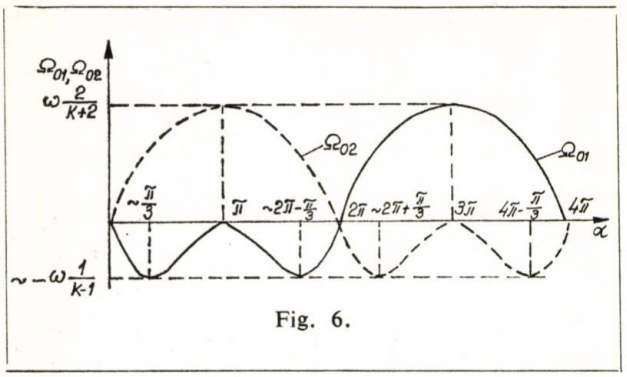


Fig. 6.

este de $\sim 10^{-5}$ rad, ultimul termen fiind neglijabil în raport cu primul. Deci:

$$\Omega \simeq \omega a_0 \frac{\sin \frac{\alpha}{2} - \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)}{I_1' - 2a_0 \sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)} \tag{22}$$

În figura 5 este reprezentată grafic variația funcției $\Omega = \Omega(\alpha, t)$, unde α este un parametru de reglare. Cele două valori maxime sînt date de expresiile:

$$\Omega_{01} = \omega \sin \frac{\alpha}{2} \frac{\sin \frac{\alpha}{2} - 1}{k - 2 \sin \frac{\alpha}{2}};$$

$$\Omega_{02} = \omega \sin \frac{\alpha}{2} \frac{\sin \frac{\alpha}{2} + 1}{k + 2 \sin \frac{\alpha}{2}} \tag{23}$$

cu notația $k = \frac{I_1'}{2 m_0 r e}$. Pentru a se putea urmări variația lui Ω în funcție de α, este suficient a se reprezenta variația funcțiilor $\Omega_{01} = \Omega_{01}(\alpha)$ și $\Omega_{02} = \Omega_{02}(\alpha)$. Graficele acestor funcții sînt reprezentate în figura 6.

Funcția Ω_{01} ia valori extreme pentru:

$$\alpha_1 = 2 \arcsin \frac{k - \sqrt{k^2 - 2k}}{2}; \quad \alpha_2 = \pi;$$

$$\alpha_3 = 2\pi - 2 \arcsin \frac{k - \sqrt{k^2 - 2k}}{2}; \quad \alpha_4 = 3\pi \tag{24}$$

Deoarece $k \geqslant 100$, după dezvoltarea în serie a radicalului rezultă:

$$\alpha_1 \simeq \frac{\pi}{3}; \quad \alpha_3 \simeq 2\pi - \frac{\pi}{3} \tag{25}$$

Corespunzător acestor valori:

$$\Omega_{01\,max} = \omega \frac{2}{k+2}; \quad \Omega_{01\,min} = -\omega \frac{1}{k-1} \tag{26}$$

Funcția Ω_{02} ia valori extreme pentru:

$$\alpha_1 = \pi \qquad \alpha_3 = 3\pi$$

$$\alpha_2 \simeq 2\pi + \frac{\pi}{3} \qquad \alpha_4 \simeq 4\pi - \frac{\pi}{3} \tag{27}$$

Valorile maxime și minime ale funcției Ω_{02} coincid cu valorile (26).

Pentru a pune în evidență natura variației vitezei unghiulare Ω, se vor analiza cazurile-limită. Pentru $\alpha = 0$, rezultă $\Omega = 0$, deci organul de lucru va avea o mișcare de translație curbilinie. Pentru $\alpha = \pi$, $\Omega_{max} = \Omega_{01\,max}$; $\Omega_{min} = 0$, variația vitezei unghiulare va avea un caracter pulsatoriu ca perioada $\frac{2\pi}{\omega}$.

Pentru cazurile $\alpha' = \frac{\pi}{3}$ și $\alpha'' = 2\pi + \frac{\pi}{3}$ sau $\alpha''' = 2\pi - \frac{\pi}{3}$ și $\alpha^{IV} = 4\pi - \frac{\pi}{3}$, ceea ce înseamnă un defazaj, „înainte", respectiv în urmă", al maselor neechilibrate, variația lui Ω este oscilatorie nesimetrică, raportul duratelor de schimbare a semnului fiind $\frac{1}{2}$.

Variația lui Ω pentru cazurile $\alpha = \pi$ și $\alpha = \frac{\pi}{3}$ este reprezentată în figura 7. Se observă că atunci cînd α ia valori de la 0 pînă la $\frac{\pi}{3}$, punctul de intersecție $t = \frac{\pi - \alpha}{\omega}$ se deplasează de la $\frac{2\pi}{\omega}$ pînă la $\frac{\pi}{\omega}$ și ambele valori extreme scad pînă la 0. Cînd α ia valori de la $\frac{\pi}{3}$ pînă la π punctul de intersecție $t = \frac{\pi - \alpha}{\omega}$ se deplasează de la $\frac{2\pi}{3\omega}$ pînă la 0, valoarea minimă a funcției scade pînă la 0, iar valoarea maximă crește pînă la $\Omega_{01\,max}$.

Integrînd expresia (22), rezultă legea de variație a unghiului φ:

$$\varphi = \frac{\omega t}{2} - \frac{I_1' - 2a_0 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{I_1'^2 - 4a_0^2}} \left[n\pi + \right. \tag{28}$$

$$\left. + \operatorname{arc\,tg} \frac{I_1' \operatorname{tg}\left(\frac{\omega t}{2} + \frac{\alpha}{4}\right) - 2a_0}{\sqrt{I_1'^2 - 4a_0^2}} - \operatorname{arc\,tg} \frac{I_1' \operatorname{tg} \frac{\alpha}{4} - 2a_0}{\sqrt{I_1'^2 - 4a_0^2}} \right]$$

$$t \in \left[\frac{2n-1}{\omega} \pi - \frac{\alpha}{2\omega}; \quad \frac{2n+1}{\omega} \pi - \frac{\alpha}{2\omega} \right] \quad n = 0, 1, 2 \ldots$$

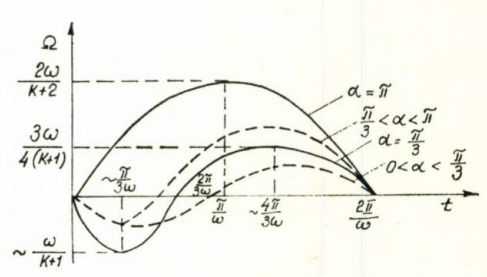


Fig. 7.

adică:

$$\varphi = \frac{\omega t}{2} - \frac{k - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{k^2 - 4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\left[n\pi + \right.$$

$$+ \operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\omega t}{2} + \frac{\alpha}{4}\right) - \frac{2}{k}\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - \frac{4}{k^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}}} -$$

$$\left. - \operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} - \frac{2}{k}\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - \frac{4}{k^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\right] \qquad (29)$$

$$t \in \left[\frac{2n-1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega};\quad \frac{2n+1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega}\right] \quad n = 0,1,2,\ldots$$

Neglijînd într-o primă aproximație termenii care conțin pe k (k fiind foarte mare) din funcțiile arc tg., rezultă:

$$\varphi = \frac{\omega t}{2} - \frac{k - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{k^2 - 4\sin^2\frac{\alpha}{2}}}\left\{n\pi + \right.$$

$$\left. + \operatorname{arc\,tg}\left[\operatorname{tg}\left(\frac{\omega t}{2} + \frac{\alpha}{4}\right)\right] - \operatorname{arc\,tg}\left[\operatorname{tg}\frac{\alpha}{4}\right]\right\} \qquad (30)$$

$$t \in \left[\frac{2n-1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega};\quad \frac{2n+1}{\omega}\pi - \frac{\alpha}{2\omega}\right] \quad n = 0,1,2,\ldots$$

Deci:

$$\varphi = \frac{\omega t}{2} - \frac{k - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{k^2 - 4\sin^2\frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{\omega t}{2} \qquad (31)$$

Dezvoltînd în serie radicalul de la numitor se obține:

$$\varphi \simeq \sin^2\frac{\alpha}{2}\,\frac{k-1}{k^2 - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}} \cdot \omega t = \omega_1 t \qquad (32)$$

cu notațiile:

$$\omega_1 = \frac{\omega}{k_1}; \quad k_1 = \frac{k^2 - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}}{\sin^2\frac{\alpha}{2}(k-1)} \qquad (33)$$

Pentru $\alpha = 0$; $\omega_1 = 0$, cum rezultă și din relația (22), iar pentru $\alpha = \frac{\pi}{3}$.

$$\omega_1 = \frac{1}{2}\cdot\frac{k-1}{2k^2 - 1}\,\omega$$

Înlocuind expresia (22) și derivata ei în primele două ecuații ale sistemului (11) cu notațiile (12) și (32) se obține:

$$\left[I_1' - a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\gamma} -$$

$$- \left(I_1'' - a_0\sin\frac{\alpha}{2}\right)\omega\dot{\beta} + Gl\gamma = F_1(t)$$

$$\left[I_1' - a_0\sin\left(\omega t + \frac{\alpha}{2}\right)\right]\ddot{\beta} + \qquad (34)$$

$$+ \left(I_1'' - a_0\sin\frac{\alpha}{2}\right)\omega\dot{\gamma} + Gl\beta = F_2(t)$$

Expresiile funcțiilor $F_1(t)$ și $F_2(t)$ sînt de forma:

$$F_1(t) = q_0\,\omega^2\cos\frac{\alpha}{2}\sin\left[(\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right] +$$

$$+ \frac{q_0\omega^2}{k}f_1'(\omega t) + \frac{q_0\omega^2}{k^2}f_1''(\omega t) + \frac{q_0\omega^2}{k^2}f_1'''(\omega t) \qquad (35)$$

$$F_2(t) = q_0\,\omega^2\cos\frac{\alpha}{2}\cos\left[(\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right] +$$

$$+ \frac{q_0\omega^2}{k}f_2'(\omega t) + \frac{q_0\omega^2}{k^2}f_2''(\omega t) + \frac{q_0\omega^2}{k^3}f_1'''(\omega t)$$

unde $f_1' \ldots f_2'''$ sînt funcții periodice, iar $q_0 = 2m_0\,el.$ Amplitudinile ultimilor 3 termeni din expresiile (35) sînt mai mici cu $\frac{1}{k}$, $\frac{1}{k^2}$ și $\frac{1}{k^3}$ în raport cu primii termeni. Acești termeni conțin atît armonicile superioare ale frecvenței de antrenare, cît și termeni periodici cu frecvența ω_1, adică de foarte joasă frecvență. De exemplu expresiile funcțiilor f_1' și f_2' sînt date de relațiile:

$$f_1' = \frac{1}{4}\left\{\left(2\cos\frac{\alpha}{2} - \sin\alpha\right)[\cos[(2\omega-\omega_1)t+\alpha] - \right.$$

$$- \cos\omega_1 t] - \cos\left[(2\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right] +$$

$$\left. + \cos\left[(2\omega+\omega_1)t + \frac{3\alpha}{2}\right]\right\} \qquad (36)$$

$$f_2' = \frac{1}{4}\left\{-\left(2\cos\frac{\alpha}{2} - \sin\alpha\right)[\sin[(2\omega-\omega_1)t+\alpha] - \right.$$

$$- \sin\omega_1 t] + \sin\left[(2\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right] +$$

$$\left. + \sin\left[(2\omega+\omega_1)t + \frac{3\alpha}{2}\right]\right\}$$

Al doilea termen perturbator va avea, deci, o influență de 1% asupra amplitudinii. Efectul perturbator al termenilor periodici din coeficienții lui $\ddot{\gamma}$ și $\ddot{\beta}$ este mic deoarece $I_1 \gg a_0$. Mișcarea sistemului va fi descrisă cu o foarte bună aproximație de sistemul de ecuații cu coeficienți constanți:

$$B'\ddot{\gamma} + B''\omega\dot{\beta} + B'''p_0^2\gamma = \omega^2\beta_0\sin\left[(\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right]\cos\frac{\alpha}{2} \qquad (37)$$

$$B'\ddot{\beta} + B''\omega\dot{\gamma} + B'''p_0^2\beta = \omega^2\beta_0\cos\left[(\omega-\omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right]\cos\frac{\alpha}{2}$$

cu notaţiile:

$$B' = \frac{1}{2}\left[\mu_1\mu_1^2 + 3 + 2\mu_0\xi^2 + 2\mu_0 + 2(\mu_1 + 2 + 2\mu_0)\zeta^2\right]$$

$$B'' = 1 + 2\mu_0\xi^2 + 2\mu_0\xi\sin\frac{\alpha}{2} \tag{38}$$

$$B''' = (\mu_1 + 2 + 2\mu_0)\zeta^2;\ \beta_0 = 2\mu_0\ \xi\zeta$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m};\ \mu_0 = \frac{m_0}{m};\ \xi = \frac{e}{r};\ \eta_1 = \frac{i_1}{r};\ \zeta = \frac{l}{r}$$

Soluţia staţionară a acestui sistem este:

$$\beta = \beta_0\cos\left[(\omega - \omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right]$$
$$\gamma = \gamma_0\sin\left[(\omega - \omega_1)t + \frac{\alpha}{2}\right] \tag{39}$$

Valorile amplitudinilor, amplitudinilor-limită şi pulsaţiei de rezonanţă sînt date de expresiile:

$$\beta_0 = \gamma_0 = \frac{B_0\,\omega^2\cos\frac{\alpha}{2}}{B'''p_0^2 + \omega^2\left(1 - \frac{1}{k_1}\right)\left[B'\left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - B''\right]} \tag{40}$$

$$|\beta_{0l}| = |\gamma_{0l}| = \frac{B_0\cos\frac{\alpha}{2}}{\left(1 - \frac{1}{k_1}\right)\left[B'' - B'\left(1 - \frac{1}{k_1}\right)\right]};\ (41)$$

$$\omega_{rez}^2 = \frac{B'''p_0^2}{\left(1 - \frac{1}{k_1}\right)\left[B'' - B'\left(1 - \frac{1}{k_1}\right)\right]} \tag{42}$$

Curba de variaţie a amplitudinilor este cea din figura 4 [1]. Centrul de greutate al organului de lucru va descrie cercul de rază $r \simeq l\beta_0 = l\gamma_0$, iar suprafaţa organului de lucru va efectua o mişcare de precesie neregulată în jurul axului vertical Oz. Rotaţia proprie în jurul axei Oc va avea viteza unghiulară cu legea de variaţie (22), ordinul amplitudinii ei fiind de $\frac{1}{k_1}$ în raport cu ω. Traiectoria centrului de greutate prezintă deviaţii periodice de la traiectoria circulară, datorită unor armonici cu amplitudinile de ordinul $\frac{1}{k^1}\ \frac{1}{k^2}$ şi $\frac{1}{k^3}$ în raport cu amplitudinile date de expresiile (40). Deoarece pentru $\alpha \in (0, \pi)$ $k_1 \in (\sim k + 1, \infty)$ în expresiile (40)—(42) se poate neglija într-o a doua aproximaţie termenul $\frac{1}{k_1}$.

În această ipoteză, pentru cele două valori-limită ale unghiului α caracteristicile mişcării vor fi:

1) $\alpha = 0$

$$\beta_0 = \gamma_0 = \frac{B_0\,\omega^2}{B'''p_0^2 + \omega^2[B' - B'']} \tag{43}$$

$$|\beta_{0l}| = |\gamma_{0l}| = \left|\frac{B_0}{B'' - B'}\right| \tag{44}$$

$$\Omega \simeq 0 \tag{45}$$

$$\varphi \simeq 0 \tag{46}$$

2) $\alpha = \pi$

$$\beta_0 = \gamma_0 = 0 \tag{47}$$

$$\Omega \simeq \omega\frac{1 - \cos\omega t}{k - 2\cos\omega t} \tag{48}$$

$$\varphi \simeq \frac{k - 1}{k^2 - 2}\omega t \tag{49}$$

Pentru $0 < \alpha < \pi$ amplitudinile β_0 şi γ_0 vor lua valori între limitele menţionate, iar variaţia lui Ω va fi cea din figura 5. Expresia pulsaţiei de rezonanţă, aceeaşi pentru toate cazurile, cu excepţia cazului $\alpha = \pi$, este (pentru $\frac{1}{k_1} \simeq 0$),

$$\omega_{rez}^2 = \frac{1}{1 + \frac{1 + \mu_1\eta_1^2 + 2\mu_0 - 2\mu_0\xi - 4\mu_0\xi\sin\frac{\alpha}{2}}{2(\mu_1 + 2 + 2\mu_0)}}\,p_0^2 \tag{50}$$

deci o valoarea foarte apropiată de p_0.

Variaţia unghiului α afectează şi amplitudinea armonicilor care imprimă deviaţii de la traiectoria circulară găsită. Astfel, pentru $\alpha = 0$ amplitudinea armonicilor este nulă, iar pentru $\alpha = \frac{\pi}{3}$ şi $\alpha = \pi$ are valori maxime.

Exemplu de calcul

Se consideră o sită pendulară cu următoarele valori alese constructiv:

$$m_0 = 1\text{ kg};\ m = 10\text{ kg};\ m_1 = 100\text{ kg}$$
$$e = 150\text{ mm};\ r = 300\text{ mm};\ l = 1800\text{ mm};\ i = 360\text{ mm};$$
$$\omega = 157\text{s}^{-1} + (n = 1500\text{ rot/min})$$

Corespunzător acestor date, valorile adimensionale (38) sînt:

$$\mu_0 = 0{,}1;\ \mu_1 = 10;\ \xi = 0{,}5;\ \eta_1 = 1{,}2;\ \xi = 6$$

Introducînd aceste date în relaţiile (3) şi (38), se obţine momentul de inerţie redus şi coeficienţii adimensionali:

$$I_1' = 148\,025\text{ kg. cm}^2;\ k = 165$$
$$B_0 = 0{,}6;\ B' = 447{,}5;\ B'' = 1{,}1;\ B''' = 440;$$

Se consideră cazurile:

1) $\alpha = \pi/3$

Ecuaţia vitezei unghiulare a mişcării organului de lucru în jurul axului de susţinere conform relaţiei (22) este:

$$\Omega = 78{,}5\,\frac{1 - 2\sin(157t + \pi/6)}{165 - 2\sin(157t + \pi/6)}$$

cu valorile maxime date de relaţiile (23) şi (26):

$$\Omega_{01} = 1\text{ rad/s}\ (n_{01} = 9{,}6\text{ rot./min});\ \Omega_{02} = 0{,}71\text{ rad/s}$$
$$(n_{02} = 6{,}8\text{ rot./min})$$

Valorile coeficientului adimensional k_1 şi valoarea liniarizată ω_1 a vitezei unghiulare Ω calculate cu relaţiile (33) sînt:

$$k_1 = 663;\ \omega_1 = 0{,}37 \text{ rad/s } (k_1 = 3{,}5 \text{ rot./min})$$

Ecuaţia liniarizată (32) a mişcării de rotaţie a organului de lucru în jurul axului propriu este, deci:

$$\varphi = 0{,}37\, t$$

Amplitudinea mişcării centrului de greutate al organului de lucru conform relaţiei (40) şi raza cercului traiectoriei sînt:

$$\beta_0 = \gamma_0 = 0{,}0012 \text{ rad}; \rho = l\ \beta_0 = 2{,}2\text{mm}$$

2) $\alpha = 0$

Ţinînd seamă de relaţiile (43)—(45), rezultă:

$$\beta_0 = \gamma_0 = 0{,}0014 \text{ rad}; \rho = 2{,}5 \text{ mm}; \Omega = 0; \varphi \simeq 0$$

3) $\alpha = \pi$

Conform relaţiilor (48)—(49) rezultă:

$$\gamma_0 = \beta_0 = 0; \rho = 0$$

$$\Omega = 157 \frac{1 - \cos 157\, t}{165 - 2\cos 157\, t}\ ;\ \omega_1 = 0{,}95 \text{ rad/s}$$

$$(n_1 = 9{,}1 \text{ rot./min}); \varphi = 0{,}95\, t$$

Concluzii

1. Organul de lucru al sitelor analizate efectuează mişcări vibratorii complexe, în funcţie de valoarea unghiului de defazaj α între masele neechilibrate, care joacă rolul unui parametru funcţional. Se obţin, astfel, trei tipuri principale de site pendulare:

a. $\alpha = 0$ — sită pendulară cu mişcare de translaţie circulară a organului de lucru.

b. $0 < \alpha < \pi$ — cu o valoare extremală pentru $\alpha = \frac{\pi}{3}$ — sită pendulară cu mişcare de precesie neregulată a organului de lucru.

c. $\alpha = \pi$ — sită pendulară cu mişcare periodică a organului de lucru în jurul axului de susţinere.

2. Reglarea parametrilor mişcării pentru o frecvenţă circulară ω dată se face prin variaţia excentricităţii „e" sau a masei neechilibrate „m_0". Precizia calculului parametrilor mişcării poate fi ridicată ţinînd seamă de termenii neglijaţi în ecuaţiile (21), (29) şi (25).

3. Date fiind multiplele posibilităţi funcţionale ale acestui tip de sită, se poate ajunge la o cernere optimă a unui material dat prin testări succesive la diferiţi parametri ai mişcărilor posibile.

Bibliografie

1. Munteanu, M. I. Rev. Chim. 27, nr. 6, 1976, p. 510.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI TERPOLIMER FILABIL PE BAZĂ DE ACRILONITRIL

BREVET R.S.R. NR. 60036

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui terpolimer filabil constituit din acrilonitril 89—95%, acetat de vinil 5—8%, acid acrilic 0,5—3%.

Polimerizarea se efectuează într-o soluţie cu o concentraţie a monomerilor de 10—14%, la temperatura de 50—100°C, în prezenţa unei cantităţi de 0,5—1,5% de iniţiatori faţă de greutatea totală a monomerilor. Iniţiatorul este constituit din persulfat de potasiu şi metabisulfit de potasiu, sub formă de soluţie apoasă, în care raportul dintre cei doi iniţiatori este de 1/2,5.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— se obţin copolimeri cu o bună capacitate tinctorială faţă de coloranţii bazici;

— se obţin copolimeri cu proprietăţi fizico-mecanice îmbunătăţite corespunzătoare unor produse de calitate;

— se obţin conversii mari în polimer.

Dosar nr.: 72853 Int. cl.: C 08 F 15/36
Data înregistrării: 18.11.1972 Cl.: 39 c, 25/01
Data publicării: 25.03.1976

Autori:
Ing. Dorel Feldman
Ing. Amalia Crusos
Ing. chim. Costică Ungureanu
Ing. Violeta Nuţă

Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru-Poni"—Iaşi

recenzie

BERNARD S. HERMAN. Adhesives. Recent developments. **Adezivi. Progrese recente.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1976, 302 pag.

În lucrare sînt descrise diferite metode de lipire pe baza a circa 100 de brevete din S.U.A. începînd din 1974.

În ultimii ani — îndeosebi din 1970 — a apărut ca o necesitate imperioasă înlocuirea adezivilor cu solvenți prin adezivi fără solvenți datorită, pe de o parte, legislațiilor în vigoare — îndeosebi în S.U.A. — privind interzicerea poluării, precum și tehnica securității muncii, iar pe de altă parte datorită creșterii spectaculoase a prețului petrolului brut avînd drept consecință creșterea corespunzătoare a prețului solvenților.

Din aceste motive în ultimul timp, ca urmare a cercetărilor, s-au elaborat o serie întreagă de adezivi și tehnici de lipire, în special în domeniul adezivilor ermoplastici și al adezivilor de presare. De asemenea s-au îmbunătățit calitățile adezivilor și tehnicile de lipire folosite în industria lemnului, la lipirea textilelor, lipirea cauciuc—metalul și metal—metalul, ceea ce duce la obținerea unor straturi de aderență rezistente la agenți atmosferici și durabile.

Conținutul lucrării are la bază tocmai descrierea adezivilor și a tehnicilor de lipire fără utilizarea solvenților (este vorba numai de solvenți organici). În carte clasificarea adezivilor este făcută pe baza tehnicii de lipire și a destinației lor. Acest mod de clasificare este pe deplin justificat avînd în vedere apartenența adezivilor la foarte multe clase de compuși organici și permite găsirea rapidă a adezivilor doriți, precum și o alegere judicioasă pe baza comparării adezivilor folosiți în cadrul aceleiași tehnici de lipire sau avînd aceeași destinație.

Capitolele conținute în carte sînt următoarele: adezivi de presare; adezivi termoplastici (aplicați prin topire); adezivi pentru placaje, plăci aglomerate și hîrtie; adezivi pentru lipit textile și materiale plastice; lipirea cauciucurilor și a cauciucurilor pe metale; lipirea metalelor; aplicații speciale.

Fiecare capitol conține o parte introductivă în care sînt descrise clar și succint particularitățile procedeului de lipire, calitățile ce se cer lipiturilor, precum și calitățile pe care trebuie să le posede adezivii folosiți prin tehnica de lipire respectivă. În cea de-a doua parte a fiecărui capitol se descriu: obținerea adezivilor, compozițiile și tehnica de aplicare. Sînt arătate în unele cazuri testele de evaluare a adezivilor și a compozițiilor de lipire ce se obțin pe baza acestora. În cadrul fiecărui capitol, adezivii sînt clasificați pe clase de compuși. De exemplu, adezivii de presare sînt definiți drept compoziții lipsite de solvenți, aplicate în strat subțire pe suprafețele de lipit, cum ar fi: hîrtia, filmele sau foliile de material plastic sau folii metalice și care posedă un grad de lipiciozitate ce permite aderența suprafețelor de lipit prin simplă contactare, urmată apoi de presare. Adezivii de presare sînt împărțiți în următoarele clase de compuși: polimeri acrilici (alchil acrilați, copolimeri ionomerici, interpolimeri conținînd grupe cetonice enolizabile și acid ortotitanic chelatizat etc.); adezivi pe bază de elastomeri (polipentenameri, bloc, copolimeri polistiren-poliizopren-polistiren, întăritori pentru copolimeri stiren-butadienă etc.); copolimeri pe bază de acetat de vinil (copolimeri de dispersie etilenă—acetat de vinil—cianurat trialchilic, copolimeri de anhidridă maleică—alchilacrilat în amestec cu EVA).

În ce privește calitățile ce se cer adezivilor de presare se specifică necesitatea unei bune lipiciozități și a unei rezistențe bune la fluaj.

În capitolul referitor la adezivii termoplastici, respectiv adezivii aplicați sub formă de topitură, se arată avantajele acestora datorită lipsei totale de solvent, realizării lipirii prin simplă răcire și într-un timp foarte scurt. Deși consumul acestui tip de adezivi a crescut enorm în ultimul timp, extinderea utilizării lor este limitată de o serie de deficiențe pe care le prezintă, cum ar fi: o slabă adeziune la suprafețele lipsite de pori și îndeosebi rezistență slabă la temperaturi relativ ridicate. În cadrul acestui tip de adezivi sînt descrișii compușii pe bază de: copolimeri etilenă—acetat de vinil; polipropilenă atactică; copoliesteri termoplastici. În ultimul capitol al cărții—aplicații speciale — sînt descrise detaliat compoziții adezive folosite în tehnica dentară, precum și tehnica lor de aplicare, adezivi pentru circuite imprimate, adezivi pentru lipire sub apă, compoziții adezive rezistente la temperaturi înalte.

Cartea prezintă o importanță deosebită din punct de vedere practic, întrucit tratează pe larg compozițiile de lipire și tehnicile de aplicare. Multe din brevetele descrise sînt aplicate deja în practică. Cartea se adresează și celor ce lucrează în sinteza polimerilor pentru adezivi, deoarece sînt indicate în majoritatea cazurilor condițiile particulare de sinteză a polimerilor respectivi. De asemenea trebuie subliniat domeniul larg de aplicații pe care îl cuprinde.

Trebuie menționat de asemenea, că această carte este deosebit de utilă prin faptul că prezintă cele mai moderne compoziții adezive și tehnici de aplicare, fiind utilă atît pentru specialiștii din industria adezivilor, cît și pentru alte categorii de specialiști.

V. BUTUCEA

GHEORGHE IORDACHE
RADU I. IATAN

Determinarea turației relative a melcului unei centrifuge cu descărcarea prin melc

D.C.678.057.3

On the basis of the calculus relation of the material flow in the feeding zone of the worm extrusion machine a formula is established for calculating the relative number of revolutions between the drum and the worm of a centrifuge with discharge through the worm. The examples in the final part af the paper show a good agreement between the theoretical and practical results.

Centrifugele cu descărcare prin melc, utilizate și în industria chimică, deși au o construcție mai pretențioasă, sînt preferate, în anumite cazuri, pentru indicatorii tehnico-economici superiori altor tipuri de centrifuge (ca, de exemplu, centrifugele cu descărcare prin cuțit sau prin pulsații) [1]. Deși inițial acest tip de centrifugă avea axa tamburului verticală, în prezent constructorii și-au îndreptat atenția, în special, către centrifugele cu melc, orizontale.

Pentru a asigura evacuarea sedimentului depus pe tambur, melcul are o turație relativă față de acesta. La centrifugele verticale, turația melcului este inferioară turației tamburului (evacuarea sedimentului făcîndu-se pe la capătul larg)*, în timp ce la centrifugele orizontale turația melcului este superioară turației tamburului (evacuarea sedimentului făcîndu-se pe la capătul de diametru mai mic).

În prezent, stabilirea turației relative a melcului se face prin încercări pe modele sau prin similitudine.

În proiectarea centrifugelor cu melc, calculul turației relative a melcului este foarte importantă pentru alegerea reductorului (de tip diferențial), care să asigure diferențele mici de turație dintre tambur și melc. În practică, diferența de turație dintre melc și tambur este de $1 \div 5\%$.

1. Stabilirea turației relative a melcului centrifugei

Pornind de la observația că modul de lucru în centrifuga cu descărcare prin melc se aseamănă cu cel al melcului mașinii de extrudere, a materialelor plastice, în zona de alimentare (alimentată cu material plastic sub formă de granule), s-a adoptat relația de calcul al debitului **, stabilită pentru acest tip de mașină și care are forma [1, 2, 3]:

$$Q = \frac{\pi^2 n_r}{60} D_{med}\, h_{med} (D_{med} - h_{med}) \left(1 - \frac{e}{D_{med}}\right) \frac{\operatorname{tg}\theta \operatorname{tg}\varphi_{ext}}{\operatorname{tg}\theta + \operatorname{tg}\varphi_{ext}}, \tag{1}$$

unde s-au considerat valorile medii ale diametrului melcului și adîncimea canalului, conform expresiilor (fig. 1):

$$D_{med} = \frac{D_0 + D_{max}}{2}; \tag{2}$$

$$h_{med} = \frac{h_0 + h_{max}}{2}, \tag{3}$$

Deoarece descărcarea centrifugei se face pe la baza mică a capătului tronconic, calculul se referă la această zonă. De altfel, debitul zonei tronconice este egal cu cel al zonei cilindrice.

Trebuie observat, de asemenea, că, în cazul centrifugei, spre deosebire de mașina de extrudere, adîncimea canalului este mare, dar pe de altă parte la centrifugă canalul nu este plin cu sediment, fapt de care se va ține seamă în continuare. În plus, în cazul în discuție, forțele centrifuge au valori importante și nu mai pot fi neglijate.

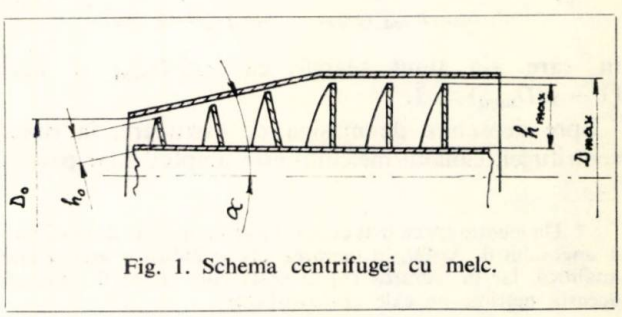


Fig. 1. Schema centrifugei cu melc.

* Există cazuri, la centrifugele verticale cu melc, cînd turația melcului este superioară celei a tamburului. Aceasta pentru sedimentele care au tendința să se descarce prea rapid, melcul jucînd aici rolul de frînă.

** În lucrarea [4] sînt prezentate relații simplificate pentru debitul centrifugelor de acest tip, pentru regimul laminar și turbulent de curgere a suspensiei. Relațiile respective au caracter calitativ.

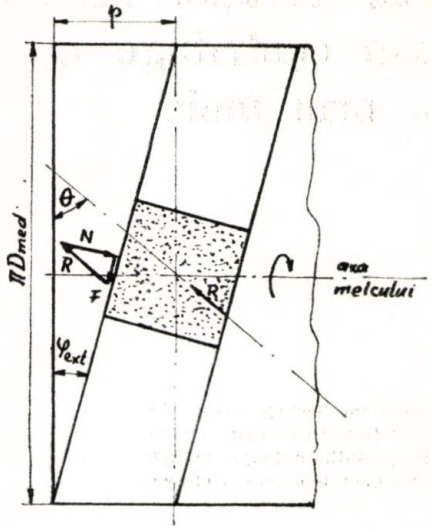


Fig. 2. Unghiul de transport al materialului (melcul desfășurat)

Unghiul θ, de transport al materialului, față de un plan normal la axa melcului (fig. 2), poate fi determinat din relația [3]*:

$$\cos\theta = K \sin\theta + M, \tag{4}$$

unde:

$$K = \frac{B\,(\mathrm{tg}\,\varphi_{med} + f_m)}{1 - f_m\,\mathrm{tg}\,\varphi_{med}}; \tag{5}$$

$$M = \frac{f_m}{f_t}\left[\frac{Bh_{med}}{p-e}(K\mathrm{tg}\,\varphi_{med} + B) + c\cos\varphi_{int}\,(K\mathrm{tg}\,\varphi_{int} + c)\right], \tag{6}$$

în care:

$$B = \frac{D_{med} - h_{med}}{D_{med}}; \tag{7}$$

$$c = \frac{D_{med} - 2h_{med}}{D_{med}}. \tag{8}$$

Deoarece în relația (6) $p \gg e$, se poate scrie:

$$M = \frac{f_m}{f_t}\left[\frac{Bh_{med}}{p} K\mathrm{tg}\,\varphi_{med} + B) + c\cos\varphi_{int}\,(K\mathrm{tg}\,\varphi_{int} + c)\right]. \tag{9}$$

Din relația (1) se poate obține expresia pentru calculul turației melcului, sub forma:

$$n_r = \frac{60\,Q\,(\mathrm{tg}\theta + \mathrm{tg}\,\varphi_{ext})}{\pi^2\,D_{med}\,h_{med}\,(D_{med} - h_{med})\,\mathrm{tg}\,\theta\,\mathrm{tg}\,\varphi_{ext}}, \tag{10}$$

în care s-a ținut seamă că $e \ll D_{med}$ și deci $(1 - e/D_{med}) \approx 1$.

Spre deosebire de mașina de extrudere, în cazul centrifugei, canalul melcului este umplut doar parțial cu material. Pentru a ține seamă de grosimea reală a stratului de sediment, care este mai mică decît înălțimea canalului, s-a introdus în relație un coeficient de umplere a canalului melcului ($\Psi < 1$). Cu această completare, relația (10) ia forma:

$$n_r = \frac{60\,Q\,(\mathrm{tg}\theta + \mathrm{tg}\,\varphi_{ext})}{\pi^2\,D_{med}\,(\Psi h_{med})\,(D_{med} - \Psi h_{med})\,\mathrm{tg}\theta\,\mathrm{tg}\,\varphi_{ext}} \tag{11}$$

în care debitul se introduce în m^3/s, iar D_{med} și h_{med} în m.

Din membrul drept al relației (11) nu este cunoscut unghiul de înclinare a spirei (φ_{ext}), ce urmează să fie determinat în continuare.

2. Determinarea unghiului de înclinare a spirei melcului

Acest unghi poate fi obținut din condiția de alunecare a sedimentului. Împingerea axială a sedimentului, de către melc, poate fi echivalată cu deplasarea unui corp, cu masa P, pe un plan înclinat, al cărui unghi față de orizontală este φ_{ext} (fig. 3).

Rezistența opusă de sediment la împingerea sa pe planul înclinat a fost notată cu H.

Condiția de alunecare este:

$$H\cos\varphi_{ext} - P\sin\varphi_{ext} \geqslant f_m\,(H\sin\varphi_{ext} + P\cos\varphi_{ext}), \tag{12}$$

sau:

$$H\,(\cos\varphi_{ext} - f_m\sin\varphi_{ext}) \geqslant P(\sin\varphi_{ext} + f_m\cos\varphi_{ext}). \tag{13}$$

Din relația (13) se obține raportul celor două componente:

$$\frac{H}{P} \geqslant \frac{\sin\varphi_{ext} + f_m\cos\varphi_{ext}}{\cos\varphi_{ext} - f_m\sin\varphi_{ext}}. \tag{14}$$

Împărțind în membrul drept cu $\cos\varphi_{ext}$ rezultă:

$$\frac{H}{P} \geqslant \frac{\mathrm{tg}\,\varphi_{ext} + f_m}{1 - f_m\,\mathrm{tg}\,\varphi_{ext}}. \tag{15}$$

Deoarece coeficientul de frecare este egal cu tangenta unghiului de frecare, relația (15) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{H}{P} \geqslant \frac{\mathrm{tg}\,\varphi_{ext} + \mathrm{tg}\,\rho}{1 - \mathrm{tg}\,\rho\,\mathrm{tg}\,\varphi_{ext}}, \tag{16}$$

sau:

$$\frac{H}{P} \geqslant \mathrm{tg}\,(\varphi_{ext} + \rho). \tag{17}$$

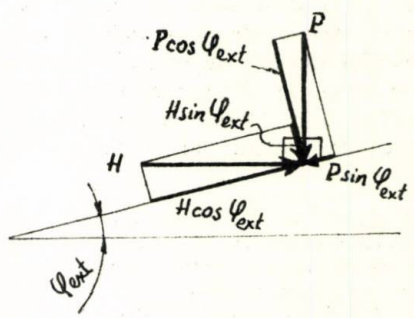


Fig. 3. Determinarea unghiului de înclinare a spirei.

* De menționat că mai există și alte moduri de determinare a unghiului θ. Astfel, în lucrarea [5] se indică o altă relație analitică, iar în lucrarea [1] se arată cum poate fi obținută această mărime pe cale grafoanalitică.

3. Determinarea expresiei raportului H/P.

Pentru desfășurarea calculului, spirele melcului vor fi considerate perpendiculare pe peretele tamburului. Se va considera un element de sediment (fig. 4) asupra căruia acționează forța centrifugă și forța de frecare dintre sediment și tambur, dezvoltată prin împingerea materialului de către melc. Expresiile celor două componente, P și H, ținînd seamă de forțele care acționează asupra elementului de material, vor fi:

$$P = C\ (\sin\alpha + f_t\ \cos\alpha); \tag{18}$$

$$H = Cf_t\ \cos\alpha. \tag{19}$$

Făcînd raportul lor, rezultă:

$$\frac{H}{P} = \frac{f_t \cos\alpha}{\sin\alpha + f_t \cos\alpha} = \frac{f_t}{\operatorname{tg}\alpha + f_t}\ . \tag{20}$$

Cunoscînd coeficientul de frecare dintre sediment și tambur și unghiul la vîrf al conului centrifugei (2 α), se poate determina raportul H/P, după care, folosind expresiile (15) sau (17), se poate calcula unghiul φ_{ext}. În practică, unghiul φ_{ext} nu depășește 10°.

4. Calculul unghiurilor φ_{med} și φ_{int} din relațiile (5) și (6)

Pasul melcului poate fi determinat din relația:

$$p = \pi\, D_{med}\, \operatorname{tg}\, \varphi_{ext}\,. \tag{21}$$

Cunoscînd pasul melcului, se pot scrie:

$$\operatorname{tg}\ \varphi_{med} = \frac{p}{\pi\ (D_{med} - h_{med})} = \frac{D_{med}\ \operatorname{tg}\ \varphi_{ext}}{D_{med} - h_{med}} \tag{22}$$

și, de asemenea:

$$\operatorname{tg}\ \varphi_{int} = \frac{p}{\pi\,(D_{med} - 2h_{med})} = \frac{D_{med}\ \operatorname{tg}\ \varphi_{ext}}{D_{med} - 2h_{med}}\ . \tag{23}$$

5. Calculul unghiului θ

Din relația (4) se poate determina expresia pentru $\sin\theta$ sub forma:

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{K^2 - M^2 + 1} - KM}{K^2 + 1} \tag{24}$$

Soluția străină, introdusă prin ridicarea la pătrat (soluția negativă), nu poate fi luată în considerare, necorespunzînd problemei tratate.

O dată cunoscut unghiul θ, sînt determinate toate mărimile ce intervin în relația (11) și, deci, se poate calcula turația relativă a melcului.

6. Exemple de calcul

Pentru exemplificarea rezultatelor teoretice redate, se folosesc caracteristicile geometrice și funcționale a două centrifuge de construcție sovietică (tabelul 1) [6]. Coeficienții de frecare au fost apreciați după [1],

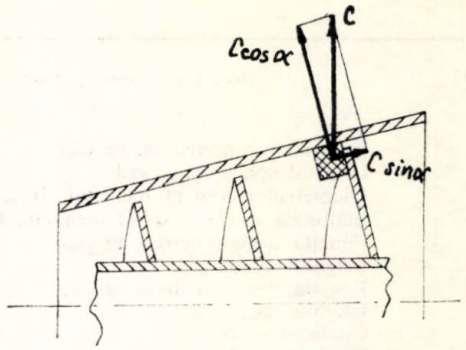


Fig. 4. Stabilirea valorii raportului H/P.

ținînd seamă că tamburul centrifugei cu melc nu este perforat. Pentru exemplele prezentate, pasul melcului fiind cunoscut, s-a determinat, cu relația (21), funcția trigonometrică tg φ_{ext}, fără a mai fi necesară utilizarea relației (17).

În final, valorile turațiilor relative, calculate cu ajutorul relației propuse (11), se compară cu cele cunoscute din practică, pentru cazurile menționate (tabelul 2).

Tabelul 1

MĂRIMI CUNOSCUTE

Nr. crt.	Denumirea mărimii și notația	Valoarea	
		exemplul 1	exemplul 2
1	Diametrul maxim al tamburului, D_{max}, m	0,5	0,8
2	Diametrul minim al tamburului, D_0, m	0,2	0,4
3	Înălțimea maximă a spiralei melcului, h_{max}, m	0,16	0,11
4	Înălțimea minimă a spiralei melcului, h_0, m	0,0375	0,09
5	Pasul spiralei melcului, p, m	0,155	0,155
6	Unghiul de înclinare a zonei conice, α, grd.	11	15
7	Debitul volumic de sediment, Q, m³/h	13	25
8	Coeficientul de frecare sediment-tambur, f_t	0,25	0,25
9	Coeficientul de frecare sediment-melc, f_m	0,1	0,1
10	Coeficientul de umplere a canalului melcului, Ψ, %	70	70

7. Concluzii

Expresia obținută pentru determinarea turației relative a melcului centrifugei în raport cu tamburul permite calcularea acestei mărimi în funcție de caracteristicile geometrice (D_{med}, h_{med}, e, D_0, D_{max}, h_0, h_{med}, φ_{ext}, φ_{med}, φ_{int}, p) și funcționale (θ, f_m, f_t, Ψ, ρ, Q) ale centrifugei date.

În cazul cînd centrifuga are tambur cilindro-conic, nu este necesar calculul pentru partea cilindrică, dacă se observă că debitul în această zonă trebuie

Tabelul 2

MĂRIMI CALCULATE

Nr. crt.	Denumirea mărimii și notația	Numărul formulei	Valoarea	
			exemplul 1	exemplul 2
1	Funcția trigonometrică tg φ_{ext}	(22)	0,14103	0,0822
2	Unghiul spirei, φ_{ext}, grd.	tabele	8°3′	4°42′
3	Diametrul mediu al melcului, D_{med}, m	(2)	0,35	0,6
4	Înălțimea medie a spirei melcului, h_{med}, m	(3)	0,09875	0,1
5	Funcția trigonometrică tg φ_{med}	(23)	0,19646	0,09864
6	Unghiul φ_{med}, grd.	tabele	11°7′	5°35′
7	Funcția trigonometrică tg φ_{int}	(24)	0,32369	0,1233
8	Unghiul φ_{int}, grd.	tabele	18°3′	7°1′
9	Coeficientul B	(7)	0,71785	0,8333
10	Coeficientul K	(5)	0,21703	0,20653
11	Coeficientul c	(8)	0,43571	0,6666
12	Coeficientul M	(9)	0,2235	0,3666
13	Funcția trigonometrică sin θ	(25)	0,90735	0,8392
14	Unghiul de transport, θ, grd.	tabele	65°5′	57°6′
15	Turația relativă, n_r, rot/min	(11)	22,8328	24,324
16	Turația relativă indicată în catalog, rot./min	—	24	25
17	Abaterea față de valoarea din catalog, %	—	4,863	2,704

să fie egal cu cel al părții conice, iar turația este aceeași, tamburul fiind executat dintr-o bucată. Discuția s-a purtat doar în legătură cu zona conică, deoarece evacuarea sedimentului se face în această zonă. Calculele efectuate cu relația propusă, așa cum rezultă și din exemplele prezentate (tabelul 2), dau rezultate foarte precise.

Notații (în afara celor menționate în tabel)

e — grosimea spirei melcului;
K,M,B,c — coeficienți ale căror valori sînt date de relațiile (5), (6), (7) și (8);
N — forța de apăsare a sedimentului pe spira melcului (fig. 2);
F — forța de frecare a sedimentului pe spira melcului (fig. 2);
R — forța rezultantă a componentelor N și F (fig. 2);
φ_{med} — unghiul de înclinare a spirei la înălțimea medie a acesteia;
φ_{int} — unghiul de înclinare a spirei la baza sa;
H — forța de împingere axială imprimată de melc materialului (fig. 2);
P — forța de apăsare a materialului pe tambur (fig. 2);
ρ — unghiul de frecare dintre material și melc;
C — forța centrifugă ce ia naștere în material datorită rotirii tamburului;

Bibliografie

1. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, **2**, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971.
2. Bernhardt, E. C. Pererabotka termoplasticinih materialov., Izd. Himiia., Moskva, 1965, p. 254.
3. Schneider, K. Dizertație, Achema, 1968.
4. Șkoropad, D. E., Nesterovici, A. A. Himiceskoe i neftianoe mașinostroenie, nr. 8, 1970, p. 1.
5. Torner, R. V. Osnovnîe protesi pererabotki polimerov, Izd. Himiia, Moskva, 1963.
6. * * * NIIHIMMAS, Tentrifughi, Katalog — Spravocinik, Mașghiz, Moskva, 1963.

* * *

brevet

COMPOZIȚIE TERMOPLASTICĂ STABILIZATĂ PE BAZĂ DE POLIETILENĂ

BREVET R.S.R. NR. 60373

Invenția se referă la o compoziție termoplastică pe bază de polietilenă, constituită din polietilenă și polipropilenă în rapoartele de 1/0,01—0,01/1 părți. Polipropilena utilizată în amestec are o structură atactică cu greutatea moleculară medie mai mare de 100 000 și un agent antioxidant în proporție de 0,01—2% gr., raportat la greutatea totală a compoziției.

Compoziția termoplastică pe bază de polietilenă prezintă următoarele avantaje:

— compatibilitate mai bună față de alte compoziții cunoscute pe bază de polietilenă;
— proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, în special rezistența la fisurare, alungirea la rupere și rezistență la șoc:
— lărgește domeniul de utilizare atît al polietilenei de înaltă presiune, cît și al polipropilenei atactice.

Dosar nr.: 71734
Data înregistrării: 24.07.1972
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: C 08 F 29/00
Cl.: 39 b, 22/06

Autori:
Chim. Doru Mihăiță
Ing. Gheorghe Manea
Ing. Marian Costea

Titular:
Combinatul petrochimic
Brazi, Ploiești.

PETRE CONSTANTIN MĂRCUȚĂ
WERNER MATEESCU

Sistem pentru obținerea în mod continuu a unor amestecuri-etalon de aer—bioxid de sulf

D.C. 543.257.1

The paper recommends an unit to get rapid standard mixtures of air and SO_2. The unit has a SO_2 generator and an electro-chemical calibration system and allows the SO_2-air mixture preparation and calibration in the range of 0.5 to 250 mg m^{-3}.

Plecînd de la faptul că în prezent se folosesc din ce în ce mai mult aparate automate pentru analiza poluanților atmosferici gazoși, și că acestea trebuie supuse în mod curent operațiilor de verificare și reetalonare, apare necesitatea ca orice laborator care se ocupă de astfel de probleme să dispună de posibilitatea de a obține amestecuri de gaze etalon în domeniul de concentrații p.p.m. sau mai mici.

Aceste amestecuri se obțin în general prin introducerea în gazul diluant a unor cantități mici de componentă de amestec provenită de la o sursă [1]. Literatura citează pentru bioxidul de sulf sisteme care folosesc difuziunea prin capilare sau tampoane poroase [1], introducerea de microcantități de gaz [2], saturarea gazului diluant în soluții-standard lichide [3] tuburi de permeație [1, 4, 5, 6] etc. Pentru etalonarea surselor, se recomandă titrările redox, gravimetria, microgazvolumetria, coulometria [1—6]. Sistemele propuse sînt destul de complicate, necesită o întreținere complexă, prezintă o inerție mare pînă la intrarea în regim și nu pot acoperi în mod dinamic o scară largă de concentrații.

În cele ce urmează se propune o instalație, relativ simplă, care permite obținerea și etalonarea rapidă, cu o precizie mulțumitoare, a unor cantități de SO_2 de la 8 la 180 $\mu g/min^{-1}$ ($1{,}25 \cdot 10^{-7} - 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ moli. min^{-1}), respectiv a unor amestecuri de aer — SO_2 cuprinse în gama 0,5—250 mg. m^{-3}.

Aparatură

*p*H—mV-metru model 290 WG Pye

Bloc de control potențial titrare — bază timp SVIAM—IMH

Înregistrator AR-25 Pye Unicam

Înregistrator PM-8220 Philips

Sursă dublă de curent stabilizat 15 V, O—100 mA; 15 V 0—1000 mA, Institutul politehnic — București

Ultratermostat U.10

Celulă de titrare

Celulă de electroliză

Materiale curente de laborator

Analizor conductometric de bioxid de sulf Hartmann — Braun Picoflux 2 T

Reactivi

KI p.a. soluție 0,5 N

Na_2SO_3 p.a. 1 N adusă la *p*H 6,9—7,0 cu acid citric.

Tuburi de permeație SO_2 (eprubete SOVIREL cu capac filetat de teflon și membrană de permeație teflon ∅ 10 mm, grosimea 0,3 și 1 mm, umplute cu SO_2 lichid).

Pentru experimentări s-a plecat de la propunerile făcute de Scarano [3] privind utilizarea ca surse etalon de SO_2 a soluțiilor-standard lichide. Astfel o soluție de Na_2SO_3 tamponată cu acid citric, poate emite SO_2, la trecerea prin această soluție a unui curent de azot, emisia fiind funcție de *p*H-ul soluției.

Pentru obținerea aceluiași efect, s-a încercat o metodă de modificare microzonală a *p*H-ului prin folosirea unui procedeu electrolitic, respectiv făcîndu-se electroliza unei soluții de Na_2SO_3. În acest caz mărirea acidității în jurul anodului conduce la eliberarea de SO_2 din sulfitul de sodiu. Degajarea de SO_2 este în funcție de geometria celulei de electroliză, de concentrația și viteza de circulație a electrolitului, de temperatură și de creșterea acidității în jurul anodului. Ținînd seama de multitudinea acestor parametri, s-a considerat util ca pentru experimentare să se păstreze constante geometria celulei, viteza de circulare a electrolitului (0,5 cm^3 min^{-1}), concentrația electrolitului (Na_2SO_3 1 N adus la *p*H 6,9—7,0 cu acid citric) și temperatura (25°C). S-a variat intensitatea curentului de electroliză, modificînd astfel cantitatea de H_2SO_4 format în spațiul anodic, ceea ce influențează aciditatea acestuia.

Instalația utilizată pentru experimentare, schematizată în figura 1, cuprinde: montajul pentru obținerea aerului purificat pentru amestec *1—8*, sursa de bioxid de sulf (*9 A* electrochimic, sau *9 B* tub permeație), ieșirea pentru etalonarea sursei *10*, montajul pentru obținerea aerului purificat pentru diluție *11—15* și montajul pentru diluție cu ieșire pentru amestec etalon, manometru și evacuare amestec excedentar *16—20*.

Trebuie menționat că tubulatura de racord, a fost realizată din sticlă, racordurile din material plastic fiind reduse la minimum, pentru evitarea pierderilor prin reacții secundare dintre amestecul aer — SO_2 și pereții acestora.

Pentru urmărirea parametrilor sursei, a fost necesară construcția unui sistem de etalonare electrochimică. Acesta, format dintr-o celulă de titrare gaz-lichid *1*, *p*H—mV-metru *2* bloc de control potențial titrare — bază de timp *3* și sursă de curent stabilizat *4*, este schematizat în figura 2. În faza inițială, pentru o mai ușoară urmărire a funcționării instalației au fost

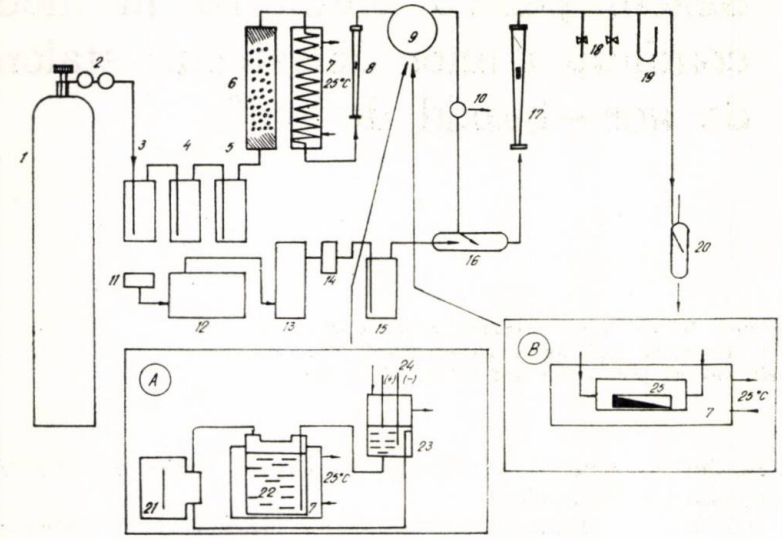


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea amestecurilor de aer — SO_2:

Montaj pentru obținerea aerului purificat pentru amestec: *1* — butelie aer comprimat; *2* — reductor de presiune; *3* — vas spălare (H_2SO_4 — $K_2Cr_2O_7$); *4* — vas uscare (silicagel); *5* — vas uscare (NaOH granule); *6* — coloană purificare finală (silicagel — ascarit); *7* — sistem termostatare; *8* — flowmetru 0—30 l/h;

Sursă de SO_2: 9A — sistem electrochimic; *21* — pompă electrolit (0,5 ml min^{-1}); *22* — rezervor electrolit; *23* — celulă electroliză; *24* — sursă de curent stabilizat (15 V0—1 A); *Sursă de 9B — Sistem permeație; 25* — tub de permeație

Ieșire gaz pentru etalonare; *10* — robinet cu trei căi

Montaj pentru obținerea aerului purificat pentru diluție: *11* — filtru de praf; *12* — pompă de aer (0—20 l/min.); *13* — coloană purificare (cărbune activ); *14* — filtru de praf; *15* — vas tampon;

Montaj pentru diluție: *16* — vas de amestec; *17* — flowmetru (0—1200 l/h); *18* — ieșiri amestec etalon; *19* — manometru; *20* — trompă de vid pentru evacuarea amestecului excedentar și echilibrarea presiunii sistemului.

branșate și două înregistratoare potențiometrice *5*, *6* ambele avînd aceeași viteză de derulare a hîrtiei.

Principiul de funcționare al instalației

Aerul cu bioxid de sulf, barbotează printr-o soluție de KI, în care inițial există o mică cantitate de I_2. Se urmărește cu ajutorul unui *p*H-mV-metru variația diferenței de potențial existentă între un electrod de Pt și unul de calomel. Semnalul este preluat din *p*H-mV-metru de blocul de control, bloc, care în momentul atingerii potențialului de echilibru închide un circuit de electroliză între electrodul de platină al *p*H-mV-metrului (anod) și un al doilea electrod de platină (catod). În acest moment, în urma generării unei mici cantități de I_2 diferența de potențial dintre electrozii *p*H—mV-metrului revine la valoarea inițială și se reia ciclul. Blocul a cărui schemă este prezentată în figura 3 dispune de un sistem de preluare a semnalului, de comparare a acestuia cu o valoare prestabilită, *1*, de un sistem de întîrziere a declanșării electrolizei și de menținere a acesteia un timp, după revenirea peste nivelul potențialului de echilibru (M_2, m_2a, m_2b), precum și de un sistem de contorizare cu o precizie de 0,3 s a timpului N_1, N_2.

Sistemul de întîrziere este necesar, dată fiind rapiditatea saltului de potențial, în momentul declanșării electrolizei, pentru a se putea măsura precis, timpul de electroliză.

În figura 4 este reprezentată urmărirea prin înregistrare a funcționării sistemului.

Curba *1A* reprezintă variația potențialului în cazul titrării KI—I_2 cu SO_2. Curba *2A* reprezintă variația potențialului după alegerea nivelului de echilibru și introducerea electrolizei fără dispozitivul de întîrziere, iar curba *3A* reprezintă aceeași variație după introducerea dispozitivului de întîrziere. Din curbele *2B* și *3B* se poate vedea că, în lipsa întîrzierii, nu se poate măsura timpul de electroliză.

Practic sistemul permite efectuarea automată a unui număr nelimitat de titrări I_2 — SO_2 putînd fi asimilat în categoria elementelor de automatizare cu retroacțiune. Cantitatea de SO_2 trecută prin celula de electroliză în unitatea de timp, poate fi calculată cunoscînd timpul de electroliză, timpul unui ciclu de titrare și curentul de electroliză conform formulei:

$$SO_2\ \mu g\ min^{-1} = 19914{,}45\ \frac{n_2}{n_1 + n_2}\ I,$$

unde:

n_1 este numărul de impulsuri contorizate în timpul cît circuitul de electroliză este închis*;

n_2 — numărul de impulsuri contorizate în timpul cît circuitul de electroliză este deschis; (* — un impuls = 0,3 s);

I — intensitatea curentului de electroliză, A.

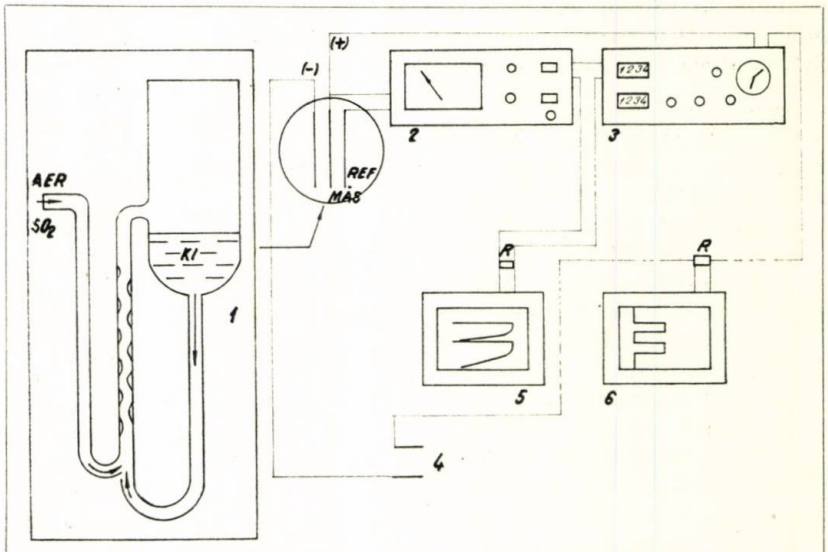


Fig. 2. Schema instalației de etalonare electrochimică:

1 — celulă de titrare gaz — lichid; *2* — *p*H-mV-metru; *3* — bloc control potențial — titrare — bază de timp; *4* — sursă de curent stabilizat (15 V 0—100 mA); *5*, *6* — înregistrator potențiometric

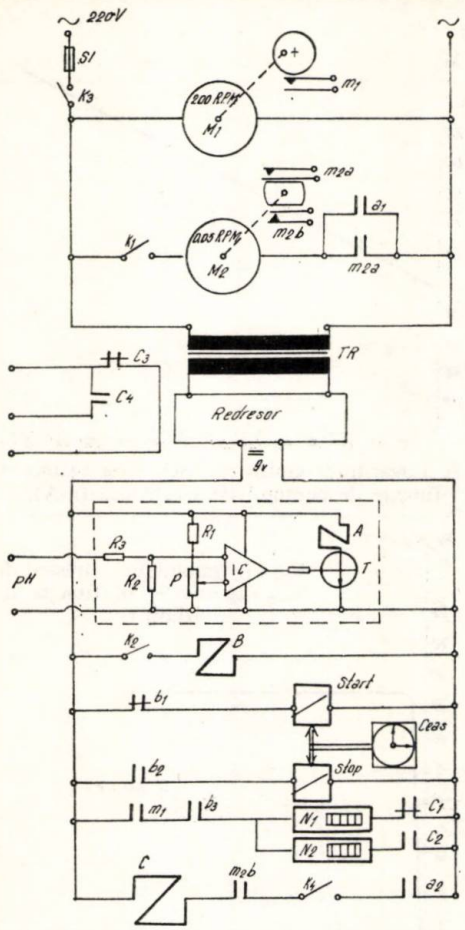


Fig. 3. Schema de principiu a blocului control potenţial titrare — bază de timp:

A, *B*, *C*, — releu; a_1, b_1, c_1 — contacte normal închise; a_2, b_2, b_3, c_2 — contacte normale deschise; N_1, N_2 — numărător electromecanic.

În prima fază s-a urmărit stabilirea gradului de corectitudine a informaţiilor furnizate de sistemul de etalonare electrochimică. În acest scop, s-au folosit ca surse de SO_2, tuburi de permeaţie calibrate prin metoda gravimetrică. Practic, s-au cîntărit la 24 de ore două tuburi de permeaţie ţinute la temperatură

Tabelul 1

RATA DE DIFUZIUNE A SO_2, $\mu g\ min^{-1}$

Nr. crt.	Tub nr. 1		Tub nr. 2	
	gravimetric	electro-chimic	gravimetric	electro-chimic
1	18,90	18,50	2,70	2,75
2	18,66	18,50	2,65	2,75
3	18,50	18,50	2,60	2,70
4	18,00	18,70	2,60	2,70
5	18,00	18,70	2,60	2,65
6	18,50	18,75	2,65	2,60
7	18,70	18,70	2,70	2,65
8	18,72	18,70	2,70	2,70
9	18,75	18,80	2,70	2,70
10	18,77	18,60	2,70	2,65
11	18,76	18,76	2,71	2,75
12	18,66	18,65	2,71	2,75
13	18,60	18,50	2,71	2,75
14	18,60	18,70	2,70	2,65
15	18,60	18,70	2,70	2,75
$\bar{\Sigma}$	18,50±0,2	18,60±0,04	2,68±0,04	2,70±0,05

Tabelul 2

RATA DE DIFUZIUNE A SO_2, $\mu g\ min^{-1}$

Nr. crt.	*I* electroliză, mA	SO_2, $\mu g\ min^{-1}$	
1	1	2,71	
2	2	2,70	
3	5	2,69	Gravimetric = 2,70
4	10	2,69	Electrochimic $\bar{\Sigma}$ = 2,70±0,01
5	50	2,70	
6	100	2,71	

constantă, în curent de aer uscat şi purificat pînă la intrarea acestora în regim de emisie constant şi apoi continuînd măsurătorile gravimetrice. În paralel s-au făcut şi măsurători electrochimice.

Rezultatele obţinute prin cele două metode sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru mărirea certitudinii rezultatelor, s-au făcut pentru o determinare gravimetrică un set de măsurători electrochimice, concordanţa rezultatelor fiind bună (gravimetric 2,70, electrochimic 2,70±0,04 μ g min^{-1}).

Considerînd că practic trebuie determinate surse necunoscute, s-a verificat şi reproductibilitatea rezultatelor funcţie de diferiţi curenţi de electroliză. Rezultatele sînt date în tabelul nr. 2.

În urma analizei datelor, se poate aprecia că cele două metode furnizează rezultate identice, metoda electrochimică avînd avantajul rapidităţii. Considerînd că etalonarea electrochimică se poate folosi cu bune rezultate, s-a înlocuit în instalaţie sursa de SO_2 cu tub de permeaţie, cu sursa de generare electrochimică. Folosind curenţi de electroliză cuprinşi între 5 şi 260 mA, s-au obţinut emisii de SO_2, de ordinul 8—180 $\mu g\ min^{-1}$.

Rezultatele experimentale sînt date în tabelul 3 şi reprezentate grafic în figurile 5 şi 6.

În figura 5 sînt reprezentate grafic valorile emisiilor de SO_2 $\mu g\ min^{-1}$ în funcţie de curentul de electroliză I în mA. După cum era de aşteptat emisia creşte odată cu creşterea intensităţii curentului.

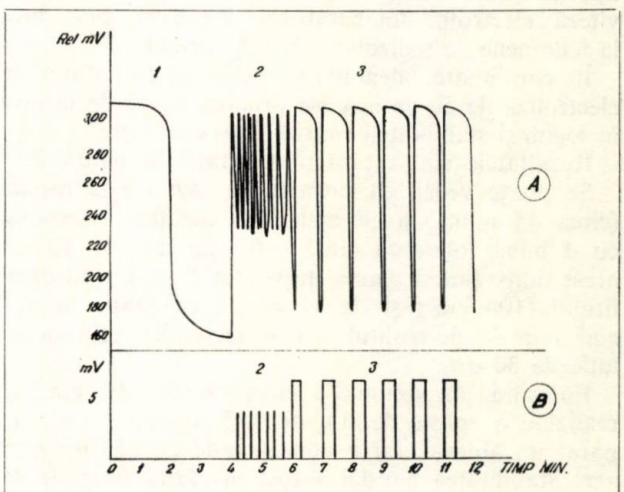


Fig. 4. Curbe de funcţionare a instalaţiei de etalonare electrochimică:

1 A — curbă de titrare I_2 — SO_2; *2* A — curbă de titrare I_2—SO_2 fără sistem de întîrziere a electrolizei; *B* — înregistrarea timpului de electroliză fără sistem de întîrziere a electrolizei; *3* A — curbă de titrare I_2—SO_2 cu sistem de întîrziere a electrolizei; *B* — înregistrarea timpului de electroliză cu sistem de întîrziere a electrolizei.

Tabelul 3

I electroliză, mA	SO_2, μg min^{-1}	log SO_2, μg min^{-1}
5	0,00	—
10	8,20	0,91
15	10,79	1,03
30	14,54	1,16
50	18,63	1,27
100	29,63	1,48
150	48,52	1,69
200	100,16	2,00
250	181,97	2,26

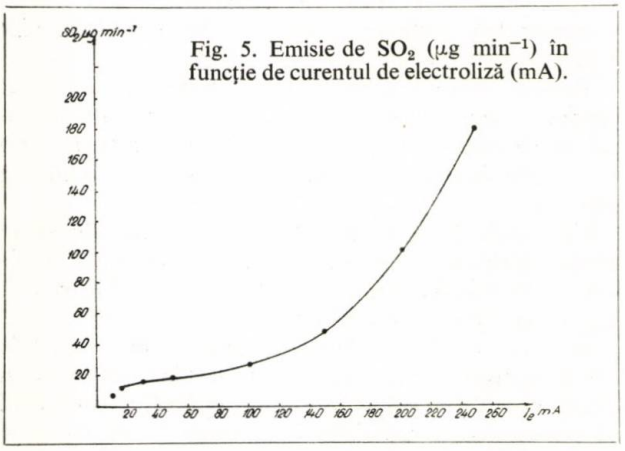


Fig. 5. Emisie de SO_2 (μg min^{-1}) în funcție de curentul de electroliză (mA).

Reprezentînd logaritmul emisiei (log SO_2 μg mi^{-1}) față de curentul de electroliză I, mA (fig. 6) se vede că în anumite limite, acesta este în funcție liniară de intensitate.

Faptul apare normal, ținînd seama pe de o parte că emisia depinde de *p*H-ul soluției [3] și pe de altă parte că acesta, în zona din jurul anodului, este legat de intensitatea curentului de electroliză.

Abaterile, observate pentru curenți mici pot fi explicate prin carențe în geometria celulei, și în neoptimizarea parametrilor de reacție (concentrație și viteză electrolit, temperatură), fapte ce pot duce la fenomene de redizolvare a SO_2 format.

În continuare, alegîndu-se valoarea curentului de electroliză de 50 de mA s-a urmărit viteza de intrare în regim și stabilitatea emisiei timp de 10 ore.

Rezultatele sînt reprezentate grafic în figura 7.

Se poate vedea că intrarea în regim este rapidă (circa 45 min.), și că emisia se menține constantă cu o bună toleranță (18,5 ± 0,1 μg min^{-1}). În tot acest timp, ținînd seama de volumul total al electrolitului (100 cm^3) și de viteza de circulație de 0,5 cm^3 min^{-1}, electrolitul a fost recirculat prin instalație de 30 ori.

Folosind un volum de electrolit de 500 cm^3, și realizînd o emisie de SO_2 de 9,45 μg/min^{-1} s-a preparat un amestec cu o concentrație de 810 μg m^{-3} aer. Stabilitatea emisiei a fost urmărită timp de 48 ore cu ajutorul unui analizor conductometric de SO_2 Hartman Braun 2 T, rezultatele obținute fiind mulțumitoare.

Concluzii

În urma analizei datelor experimentale se poate afirma că sistemul propus permite obținerea rapidă,

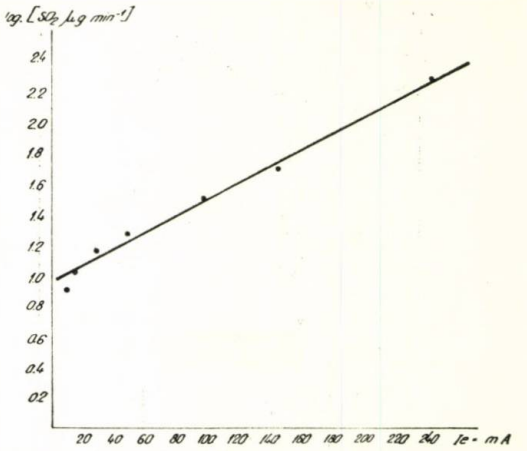


Fig. 6. Logaritmul emisie de SO_2 (log μg min^{-1}) în funcție de curentul de electroliză (mA).

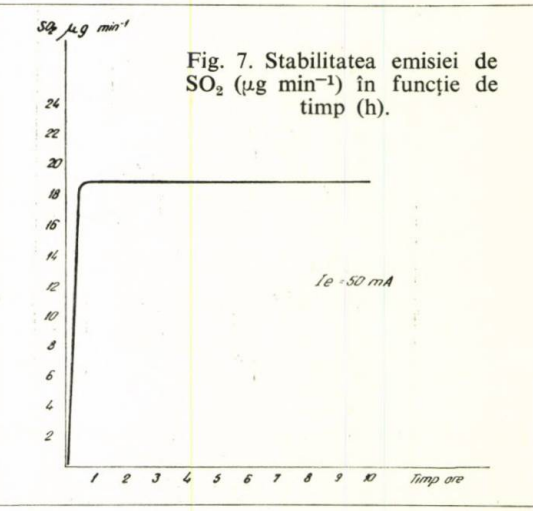


Fig. 7. Stabilitatea emisiei de SO_2 (μg min^{-1}) în funcție de timp (h).

cu o precizie mulțumitoare, a unor amestecuri-etalon de SO_2 — aer, cuprinse în gama 0,5—250 mg m^{-3}.

Comparativ cu sistemele descrise în literatură, sistemul realizat prezintă avantajul că permite obținerea dinamică a unei game largi de amestecuri, fără să necesite o întreținere complicată. Sistemul prezintă dezavantajul că nu permite obținerea sigură de emisii mai mici de 8 μg min^{-1}.

Se poate afirma că acest dezavantaj, poate fi îndepărtat printr-o studiere mai amănunțită a tuturor parametrilor ce concură la emisie, o atenție deosebită fiind necesară în studierea geometriei celulei de electroliză, precum și în alegerea concentrației și a debitelor electrolitului.

Se poate afirma de asemenea, că sistemul propus, prin schimbarea reactivilor, poate fi folosit și pentru prepararea unor amestecuri NO_2-aer sau a oricărui alt gaz ce poate fi generat, electrochimic și determinat printr-un sistem redox.

Bibliografie

1. Nelson, G. O., Les mélanges de gaz E.M.E.T.D., Paris 1973.
2. Paule, R. C., Anal Chem. **44**, 8, 1972, p. 1537.
3. Scarano, E., Forina, M., Calcagno, C., Anal. Chem. **45**, 3, 1973, p. 557.
4. Saltzman, B. E., Burg, W. R., Ramaswany, G., Environ. Sci. & Technol. **5**, **11**, 1971, p. 1121—1128.
5. Scaringelli, F. P., Frey, S. A., Salztman, B. E. Am. Ind. Hyg. Assoc. **I**, **29**, **3**, 1967, p. 260.
6. Salztman, B. E., Feldman, C. E., O'Kegffe, A. E., Environ. Sci,. & Technol. **3**, **12**, 1969, p. 1275.

SIMONA BĂDILESCU
VOICA TĂLPUȘ
RODICA SCHIAU
IULICA GONCIULEA

Studiul spectral în infraroșu al absorbției unor lichide în filme de polietilenă

D.C.543.422.4:678.742.2

An infrared spectral study concerning the absorption of organic liquids in polyethylene sheet, was performed.
The dependence of absorption on temperature, structure of polymer and absorbed liquid, was evidenced.

După cum se știe, absorbția lichidelor în polietilenă are loc numai în zonele amorfe, fiind determinată de structura moleculară a polimerului, natura chimică a lichidului absorbit, timpul și temperatura de lucru [1]. Astfel, polietilena (PE) cu un grad ridicat de cristalinitate (65—90%, densitate 0,94—0,96 g/cm^3 grad redus de ramificare a lanțurilor macromoleculare) absoarbe considerabil mai puțin decît PE cu densitate și cristalinitate mică (0,92 g/cm^3, respectiv 50—60%).

Greutatea moleculară medie a polimerului influențează de asemenea absorbția lichidelor. Astfel, în general, cantitatea de lichid organic absorbit este mai mică în polimeri cu o greutate moleculară mare [2].

Capacitatea de absorbție a PE depinde și de natura chimică a lichidului absorbit: absorbția este mai mică pentru compușii puternic polari și mai mare pentru hidrocarburi.

Influența temperaturii și a timpului de absorbție, se explică atît prin modificarea mobilității lanțurilor macromoleculare, cît și a mobilității moleculelor lichidelor absorbite.

Polietilena este un material cu o bună transparență în infraroșu, cu excepția zonelor în care apar benzile caracteristice grupelor metilen și metil ale acestei macromolecule [3—6] (700—800, 1200—1400 și 2700—3000 cm^{-1}). Filmele transparente de PE au fost utilizate în spectroscopie, fie pentru protejarea ferestrelor de halogenuri alcaline în studiul alcoolilor și soluțiilor acide [7—12], fie ca material de înmatriciere a substanțelor solide [13—14]. Recent [15], s-au efectuat cîteva încercări în vederea utilizării filmului de PE drept suport pentru înregistrarea spectrelor lichidelor. Înmatricierea unor lichide de PE are loc prin absorbția în film, care devine astfel atît cuvă, cît și fereastră transparentă în IR.

Absorbția unor lichide organice este importantă pentru cunoașterea comportării PE în contact cu aceste lichide.

În lucrarea de față s-a efectuat un studiu spectral în IR asupra absorbției unor lichide organice, în diferite condiții, în funcție de particularitățile structurale ale PE. Absorbția a fost urmărită prin valoarea extincției benzilor caracteristice lichidului absorbit.

Partea experimentală

Filmele de PE au fost obținute prin presare cu o presă cu încălzire electrică. Polietilena, sub formă de pulbere sau de granule (aproximativ 1 g), se pune între două plăci de alamă plane, apoi între două plăci de oțel inoxidabil. Ansamblul este așezat între platanele presei și se presează în următoarele condiții: temperatură de presare 150°C; timp de încălzire 5 min.; timp de presare la 50 kgf/cm^2 —5 min.; timp de răcire la 40°C —5 min. Filmul astfel obținut are grosimea 0,2—0,3 mm. Din filmele presate s-au decupat specimene de formă dreptunghiulară de dimensiune 4 × 10 mm, a căror grosime a fost constantă în limitele 0,25 ± 0,02 mm. Filmele, montate într-un suport special au fost imersate în lichidul studiat. În încercările efectuate la temperaturi ridicate, specimenele s-au imersat în lichidul aflat într-un balon la care s-a atașat un refrigerent ascendent.

Înregistrările spectrale s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru în IR de tip Spectromaster Grubb Parson, cu rețea de difracție. Filmul s-a fixat într-un suport special, iar pentru compensarea parțială a benzilor PE s-a folosit un film din același sort de PE și de grosime adecvată. Desorbția lichidelor din PE s-a realizat la temperatura de 60°C într-o etuvă, verificîndu-se spectral îndepărtarea completă a lichidului absorbit.

Rezultate și discuții

Studiul experimental al absorbției unor lichide organice s-a efectuat cu PE de tip Ziegler-Natta cu diferite caracteristici structurale, prezentate în tabelul 1.

În figura 1 sînt prezentate rezultatele obținute urmărind absorbția cloroformului în timp la temperatura ambiantă. Dintre benzile corespunzătoare vibrațiilor normale ale moleculei de cloroform s-au urmărit în exclusivitate benzile caracteristice vibrațiilor de

Tabelul 1

CARACTERISTICILE STRUCTURALE ALE SORTURILOR DE POLIETILENĂ UTILIZATE

Sort	Indice de curgere la topire I.C.T. 9/10 min	Densitate nominală, g/cm³	Indice de curgere nenewtonian NNI	Grad de ramificare CH_3/1 000 C
A	5,5	0,970	26	$\leqslant 1$
B	0,90	0,953	24	3–5
C	0,04	0,955	150	2–4
D	0,3	0,952	53	4–7

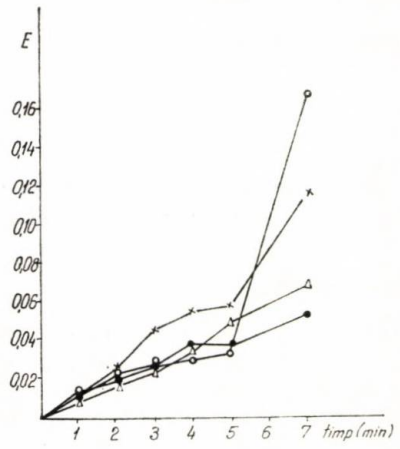


Fig. 1. Absorbția cloroformului în film de polietilenă:
● — A; o — B; × — C; Δ — D cf. tabelul 1.

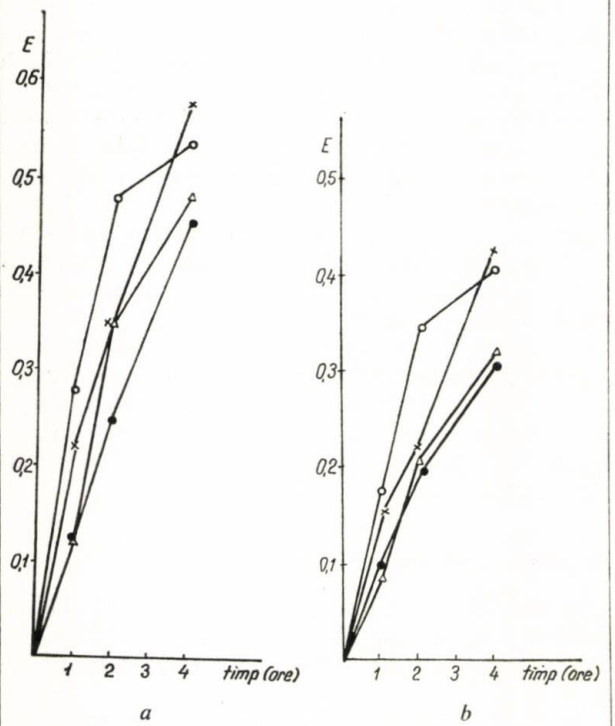


Fig. 2. Absorbția acetonei în film de polietilenă.
● — A; o — B; × — C; Δ — D; *a* — banda $\nu_{C=O}$ 1718 cm^{-1}; *b* — banda; δ_{C-H} 1220 cm^{-1}.

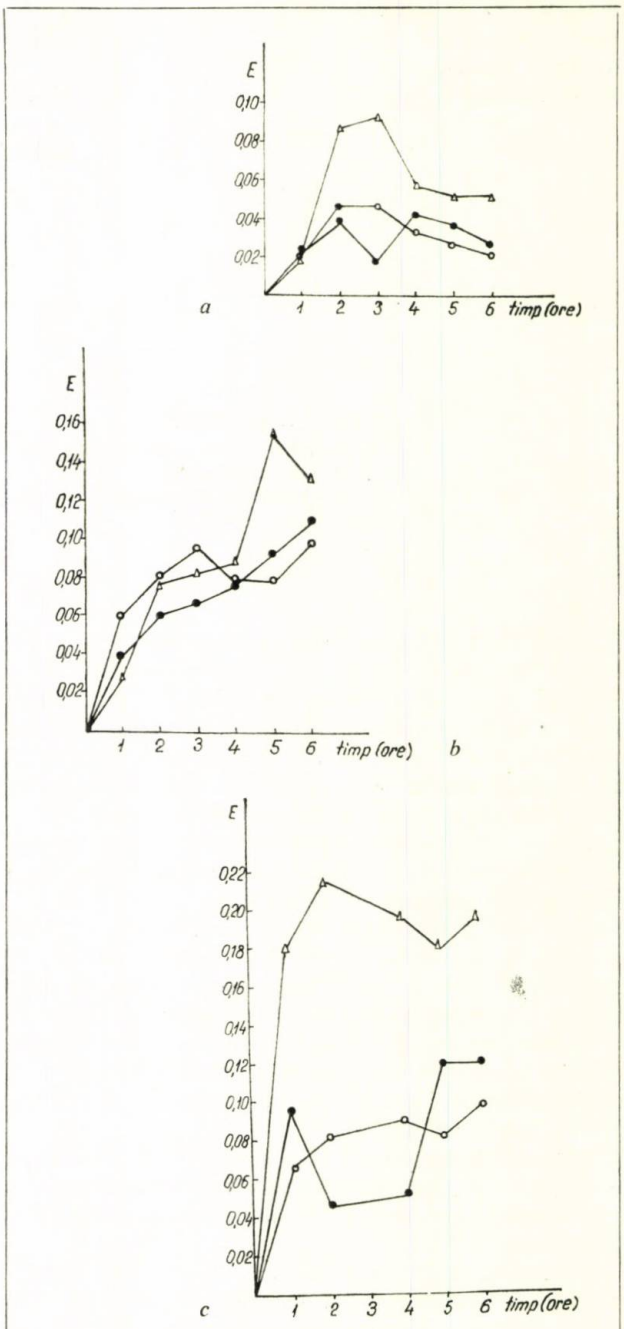


Fig. 3. Absorbția alcoolului etilic în film de polietilenă:
ν_{O-H} 3330 cm^{-1}; *a* — 45°C; *b* — 60°C; *c* — 70°C.

deformare carbon—hidrogen de la 1220 cm^{-1}. Benzile ν_2 (678 cm^{-1}) și ν_5 (772 cm^{-1}), corespunzătoare vibrațiilor de întindere carbon-clor fiind benzi foarte intense, nu s-a putut efectua un studiu în timp.

Rezultatele studiului absorbției acetonei, urmărită prin modificarea intensității benzilor corespunzătoare vibrației $\nu_{C=O}$(1718 cm^{-1}) la temperatura ambiantă, sînt reprezentate în figura 2a. În figura 3 (a,b,c) sînt redate rezultatele experimentale privind absorbția alcoolului etilic în filme de PE cu diferite caracteristici structurale, la temperaturile de 45, 60 și 70°C. S-au urmărit benzile corespunzătoare vibrației ν_{O-H} în

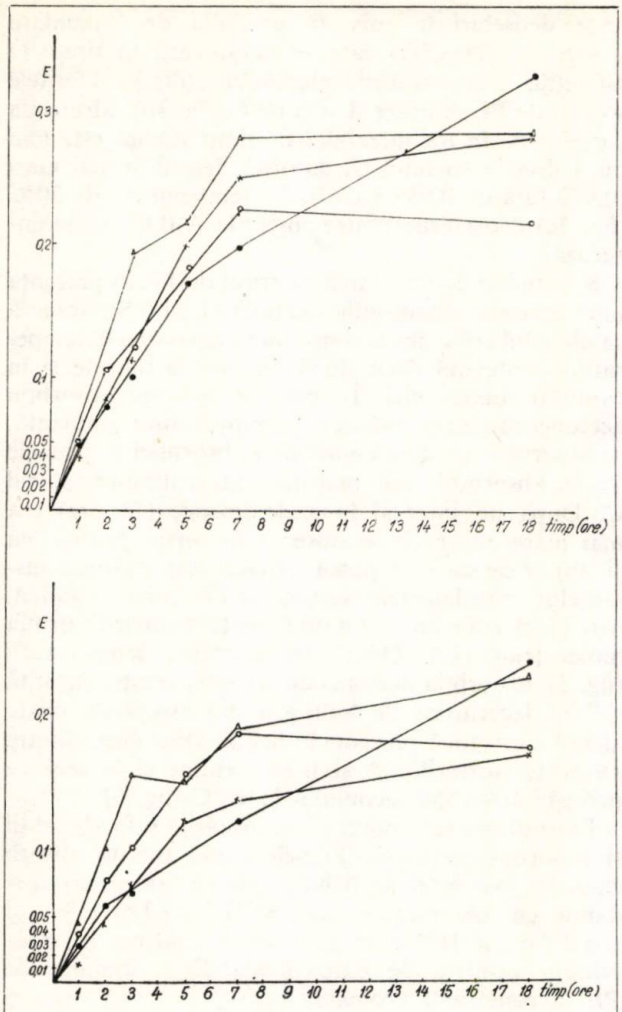


Fig. 4. Absorbția acetonei din amestecul alcool etilic — acetonă (1:1) la temperatura ambiantă:
● — A; o — B; × — C; Δ — D; *a* — banda $\nu_{C=O}$ 1718 cm^{-1}; *b* — banda δ_{C-H} 1220 cm^{-1}.

domeniul 3000—4000 cm^{-1}. Banda corespunzătoare vibrației de deformare (1053 cm^{-1}) nu s-a putut urmări din cauza interferenței parțiale cu o bandă caracteristică PE, care nu a putut fi compensată total.

S-a urmărit de asemenea absorbția acetonei dintr-un amestec de alcool etilic și acetonă (1 : 1) la temperatura ambiantă (fig. 4a și 4b), absorbția acetonei din același amestec la temperatura de 60°C (fig. 5), precum și absorbția alcoolului la aceeași temperatură (fig. 6 a și 6 b). În figura 7 s-au redat rezultatele studiului influenței unor absorbții și desorbții succesive asupra capacității de absorbție a filmelor de PE.

Din studiul comparativ al absorbției cloroformului, al tetraclorurii de carbon, al acetonei, și al alcoolului etilic, se observă că PE prezintă deosebiri marcante în ceea ce privește capacitatea de absorbție a acestor lichide organice.

Studiul spectral al absorbției tetraclorurii de carbon la temperatura ambiantă a fost imposibil de realizat într-un timp scurt, intensitatea benzilor atingînd valori foarte mari. Aceasta concordă cu datele de literatură referitoare la afinitatea crescută a PE față de lichidele nepolare [1]. Din acest motiv, absorbția cloroformului în PE, la temperatura ambiantă s-a realizat într-un timp scurt (7 min) intensitatea benzii corespunzătoare vibrației de deformare carbon—hidrogen (1220 cm^{-1}) crescînd foarte repede. În figura 1 se evidențiază comportarea diferențiată a sorturilor de PE în privința capacității de absorbție a cloroformului. În primele 5 min diferitele sorturi absorb aproximativ identic, diferențele mici care apar totuși, se pot datora unor fluctuații locale. O deosebire netă între sorturi, apare după 7 min, sortul A prezentînd o absorbție mult mai redusă față de sortul B. Aceasta se poate explica prin densitatea mai mare a sortului A, ceea ce exprimă o proporție mai mare a zonei cristaline față de cea amorfă. În mod corespunzător, gradul de ramificare al sortului B este mai mare decît al

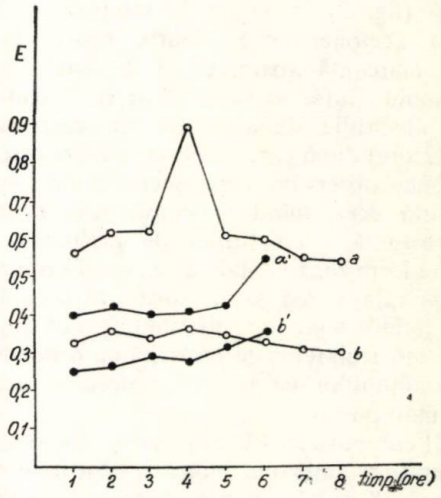


Fig. 5. Absorbția acetonei din amestecul alcool etilic — acetonă (1:1) la temperatura de 60°C:
● — A; o — B; *a* și *a'* — banda $\nu_{C=O}$ 1718 cm^{-1}; *b* și *b'* — banda δ_{C-H} 1220 cm^{-1}

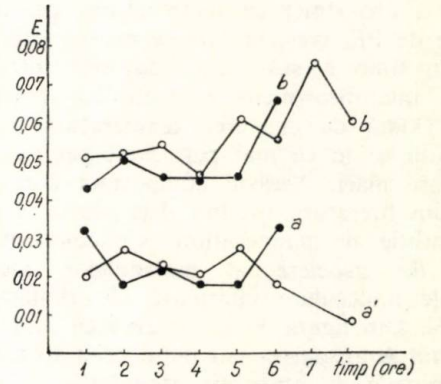


Fig. 6. Absorbția alcoolului etilic din amestecul alcool etilic — acetonă (1:1) la temperatura de 60°C:
● — A și o — B; *a* și *a'* — banda ν_{O-H} 3550 cm^{-1}; *b*, *b'* — banda ν_{O-H} 3330 cm^{-1}.

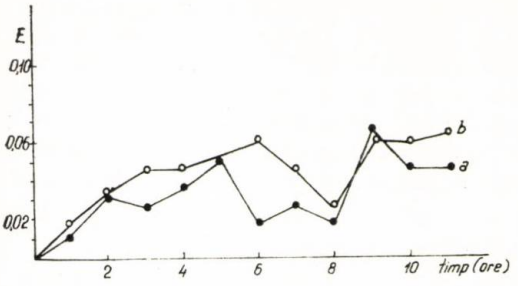


Fig. 7. Absorbția alcoolului etilic la 50°C.
a — film nou preparat; *b* — film suspus unei absorbții și desorbții prealabile.

sortului A (3—5 CH_3/1000C, față de maxim 1 CH_3/1000C). Aceste rezultate sînt în concordanță cu observațiile lui Hawkins și Smith [2], care au arătat că liniaritatea macromoleculelor și gradul respectiv de cristalinitate sînt factori decisivi în determinarea absorbției și a permeabilității în filme.

Absorbția acetonei s-a urmărit la temperatura ambiantă (fig. 2), deoarece la temperaturi ridicate absorbția acetonei crește foarte rapid. Diferența cea mai marcantă apare, ca și în cazul absorbției cloroformului, între sorturile A și B. Sortul C prezintă o absorbție slabă pentru un timp scurt de imersie (2 ore) după care se observă o creștere bruscă a absorbției, observație experimentală care nu poate fi explicată decît luînd în considerare o influență mai accentuată a condițiilor de prelucrare asupra raportului între zona cristalină și amorfă din polimer. Absorbția relativ redusă în sortul D față de C se explică ținînd cont de distribuția mai îngustă a greutății moleculare, și de prezența cu o pondere mai mare a fracțiunilor cu greutăți moleculare mari, care absorb mai puțin.

Studiul comportării PE în prezența alcoolului etilic la temperatura ambiantă indică o absorbție minimă, chiar după 18 ore de imersie. Aceasta se explică prin prezența în lichid a unor asociate moleculare de dimensiuni mari, care nu se pot absorbi în PE la temperatura ambiantă. De aceea, s-a urmărit absorbția la temperaturi mai ridicate: 45, 60, 70°C, timp de 6 ore, pentru diferite sorturi de PE. Se remarcă o creștere a absorbției cu temperatura, pentru toate sorturile de PE, creștere care se explică prin expandarea în timp a sistemului, datorită intensificării mișcării microbrowniene a lanțurilor macromoleculare. Odată cu creșterea temperaturii polimerul devine din ce în ce mai permeabil pentru asociate moleculare mari. Această comportare concordă cu datele din literatură privind dependența capacității de absorbție de temperatură. Concomitent, scade gradul de asociere al moleculelor alcoolului, asociatele moleculare inferioare absorbindu-se mai ușor [16]. Din figura 3a se observă că în primele 3 ore, sortul A absoarbe mai puțin decît sorturile B și C, diferențele de absorbție atenuîndu-se în următoarele 3 ore. Aceasta s-ar putea explica pe baza unor deosebiri în privința gradului de expandare a sortului, deosebiri care se micșorează în timp. O diferență între absorbția alcoolului etilic în diferitele sorturi de PE se observă și la 60°C (fig. 3b): absorbția sortului A, în tot intervalul de timp studiat este mai mică decît a sortului C, datorită densității mai mari (0,970 față de 0,955 g/cm³). La temperatura de 70°C (fig. 3c) deosebirile dintre sorturile A,B,C, se accentuează.

S-a studiat comportarea matricei de PE în prezența unui amestec alcool etilic-acetonă (1 : 1). Se observă că alcoolul etilic din amestec nu se absoarbe la temperatura ambiantă decît după 18 ore de imersie și în cantități foarte mici. În ceea ce privește absorbția acetonei din acest amestec, la temperatura ambiantă, se observă o creștere continuă a absorbției în primele 7 ore, absorbțiile cele mai mari prezentîndu-le sortul C. După un interval lung de imersie (18 ore) cea mai mare absorbție se observă în sortul A (fig. 4a și 4b). Aceasta s-ar putea explica prin mărirea distanțelor între lamelele sferulițelor din zona cristalină, care oferă astfel un spațiu suplimentar pentru absorbția moleculelor [17]. Odată cu creșterea temperaturii (fig. 5), absorbția acetonei din amestec crește, datorită slăbirii legăturilor de hidrogen din asociatele mixte alcool — acetonă prezente în lichid. Deosebirea dintre absorbția sorturilor A și B se menține și în ceea ce privește absorbția alcoolului la 60°C (fig. 6).

Expandarea sistemului a fost urmărită prin absorbții și desorbții succesive. Filmele astfel tratate absorb cantități mai mari de lichid, ceea ce este în concordanță cu observațiile lui Michaels [18] și Baddour [19] care au urmărit mărirea permeabilității printr-o gonflare prealabilă a filmului de PE în penetranți aromatici.

Metoda spectroscopiei în IR se dovedește deci a fi o metodă adecvată studiului absorbției lichidelor în film de polietilenă.

Bibliografie

1. Renfrew, A. și Morgan, P., Polythene. The Tehnology and Uses of Ethylene Polymers. London, Iliffe & Sons Ltd., 1960.
2. Hawkins, S. W. și Smith, H, J. Polymer Sci., **28**, 1958, p. 341. (în [1] p. 249).
3. Fox, J. J. și Martin, A. E., Proc. Roy. Soc., A **175**, 1940, p. 208.
4. Cross, L. H., Richards, R. D., și Willis, H. A., Discuss. Farad. Soc **9**, 235, 1950, p. 235.
5. Rugg, F. M., Smith, J. J. și Waterman, L. H., J. Polymer Sci., **11**, 1953, p. 1.
6. Bădilescu, S, Toader, M, Oprea, H și Bădilescu I. I., Materiale Plastice, **VII**, 1970, p. 468.
7. Robinson, T., Nature, **184**, 1959, p. 448.
8. Lawson, G. J., și Purdie, J. W., Chem. and Ind., 1961, p. 508.
9. Ferrand, E. F., Appl. Spectr., **16**, 1962, p. 23.
10. Cohen, J., J. Chem. Educ., **39**, 1958. p. 262.
11. Pullin, A.D.E., Pollock. J. Mc. C., Trans. Farad. Soc., **54**, 1958, p. 11.
12. Giguere, A, și Savoie, R., Canad. J. Chem., **38**, 1960, p. 2467.
13. May, L, și Schwing, K., Appl. Spectr., **17**, 1963, p. 166.
14. Brasch, J. W., și Jakobsen, R. J., Spectrochim. Acta, **20**, 1964, p. 1644.
15. Minaeva, N. A. și Ciumaevski, N. A., J. Prikl. Spektr., **22**, 1975, p. 729.
16. Bădilescu, S, Tălpuș, V și Schiau, R., Rev. Roumaine Chim., lucrare nepublicată.
17. Crank, J. și Park, G. S., „Diffusion in Polymers", Academic Press, London and New York, 1968, p. 208.
18. Michaels, A. S., Baddour, R. F., Bixler, H. J. și Choo, C. Y., Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop., **1**, 1962, p. 14.
19. Baddour, R. F., Michaels, A. S., Bixler, H. J. și de Filippi. R. P., și Barrie, J. A., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 897.

VIORICA NISTREANU

Studiul spectrofotometric al reacției Be(II) cu sarea de sodiu a acidului difenil-3,3'-metoxi-4--azosalicilic-4'-azocromotropic

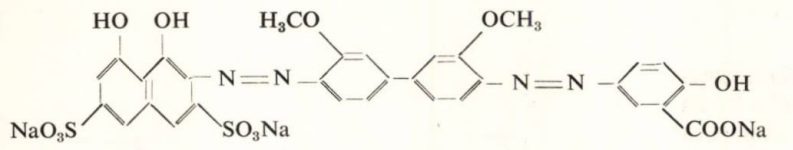
D. C. 543.42.062:546.45.

By studying the functional analytical groups for Be(II), the author has suggested as reagent for the spectrophotometric determination of Be(II) the sodium salt of the diphenyl—3,3′ — metoxy-4-azosalicylic-4′-azochromotropic acid. The reagent allows the spectrophotometric determination of Be(II) as a function of the working conditions between the limits 0.015—0.45μg Be(II)/cu cm. The optimum working conditions, the stoichiometric ratio Be:R = 1:1 and the instability constant K_i = $1{,}8.10^{-5}$ have been established. The determination of Be(II) in the presence of Al, Co, Ni, Fe, Cu, has also been studied, a good selectivity of the reagent being found both in the presence and absence of the masking agent — complexon III.

Studiind literatura de specialitate, s-a constatat că Be (II) poate fi determinat spectrofotometric cu numeroși reactivi organici.

Dintre clasele de compuși organici care dau cu Be (II) reacție de culoare, o importanță deosebită a fost acordată coloranților azoici [1—17]. Astfel, azoderivații acidului salicilic formează combinații complexe colorate cu Be (II) cu maximul de absorbție în domeniul vizibil, cu sensibilități și selectivități foarte bune.

Pornind de la aceste considerente a fost sintetizat un nou reactiv organic azo-salicilic, și anume:



sarea de sodiu a acidului difenil-3,3′-metoxi-4--azosalicilic-4′-azocromotropic.

În lucrarea de față se studiază reacția Be (II) cu acest colorant bis-azoic.

Reactivii utilizați și aparatura

1. Sarea de sodiu a acidului difenil-3,3′-metoxi-4-azosalicilic-4′-azocromotropic a fost sintetizată prin cuplarea *o*-dianisidinei tetraazotate cu acid salicilic și acid cromotropic.

Diazotarea dianisidinei s-a făcut la o temperatură de 0—5°C în mediu de HCl cu $NaNO_2$. S-a obținut o soluție brună de sare de diazoniu, care neutralizată cu Na_2CO_3 s-a introdus sub agitare continuă peste o soluție alcalină de acid salicilic în proporție de 1 : 1. În suspensia obținută s-a introdus sub agitare energică la o temperatură de 0—5°C o soluție echimoleculară, slab alcalină de acid cromotropic. Se menține sub agitare circa 2 ore, se verifică raportul reactanților și se salefiază.

Se obține un precipitat de culoare brun-violet care se purifică prin recristalizare din amestec alcool etilic: apă în proporție de 1 : 1.

Puritatea reactivului a fost determinată prin analiză elementară și cromatografie pe hîrtie.

S-a utilizat o soluție apoasă de reactiv de concentrație 0,1%.

2. Soluția de $BeCl_2$ cu un conținut de 19 μg Be (II)/ cm^3 a fost obținută prin dizolvarea beriliului metalic spectral pur "Johnson Matthey" în HCl concentrat.

3. Soluții-tampon de *p*H-uri cuprinse între 5—11 obținute cu diferite amestecuri tampon.

4. Soluție de complexon III 0,01 M.

Atît spectrele de absorbție, cît și măsurătorile extincțiilor au fost efectuate cu un spectrofotometru VSU 2—G cu cuve de 10 mm.

Modul de lucru

Soluțiile de lucru au fost preparate în baloane cotate de 25 cm^3 în care s-au pipetat cantități cuprinse între:

— 0,1—1,0 cm^3 soluție de clorură de beriliu cu un conținut de 19 μg Be (II)/cm^3;

— 1—10 cm^3 soluție reactiv de concentrație 0,1%;

— 5—15 cm^3 soluție de diferite *p*H-uri pentru a se stabili condițiile optime de lucru.

Pentru stabilirea *p*H-ului optim de lucru în figura 1 s-au trasat curbele de absorbție ale reactivului și ale compusului la diferite *p*H-uri cuprinse între 5—11 și obținute cu diferite amestecuri-tampon. Curba *I* și *II* reprezintă spectrele de absorbție ale reactivului și compusului la un *p*H=6 obținut cu un amestec-tampon CH_3COOH + NaOH; curbele *III* și *IV* la un *p*H=8 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + HCl); curbele *V* și *VI* la un *p*H=9 (glicocol + NaOH) iar curbele *VII* și *VIII* la un *p*H=11 (glicocol + NaOH). Studiind aceste spectre în figura 2 a fost dată variația extincției maxime în funcție de *p*H. Se observă că se obține

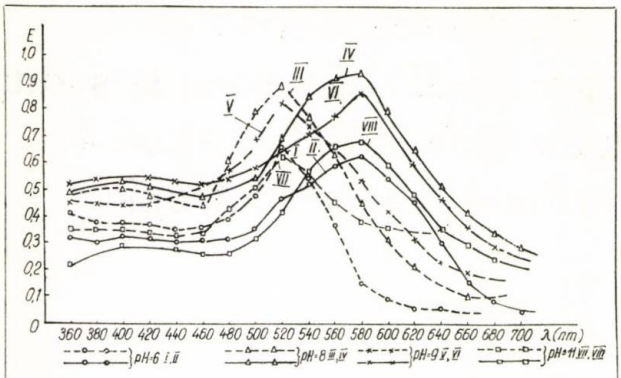


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale reactivului și compusului la diferite *p*H-uri:
I, II — *p*H = 6; *III, IV* — *p*H = 8;
V, VI — *p*H = 9; *VII, VIII* — *p*H = 11.

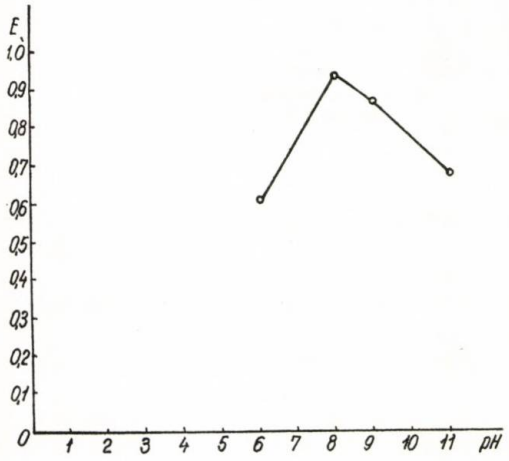


Fig. 2. Variația extincției în funcție de *p*H.

o absorbție maximă la un *p*H = 8 obținut cu un amestec-tampon $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + HCl$.

În figura 3 este reprezentată grafic variația extincției cu cantitatea de soluție-tampon cu *p*H = 8. Se constată că se obține un palier cînd se utilizează o cantitate de soluție-tampon cuprinsă între 10—15 cm³ la balon cotat de 25 cm³. De aceea s-a considerat cantitatea de 12,5 cm³ ca fiind optimă pentru lucru.

Studiind variația extincției cu cantitatea de reactiv 0,1% se constată că extincția este maximă atunci cînd se utilizează 2—4 cm³ soluție reactiv, după cum se vede din figura 4. De aceea s-a luat în lucru 3 cm³ soluție de reactiv la un balon cotat de 25 cm³.

Variația extincției în timp are loc după o curbă așa cum reiese din figura 5, valoarea maximă atingîndu-se după o oră (t = 60 min), după care se produce o stabilizare. Aceeași valoare maximă a extincției se poate obține prin încălzirea soluției la 60°C timp de 5 min.

În figura 6 sînt date spectrele de absorbție ale reactivului și ale compusului său cu Be (II). La examinarea acestor spectre se constată că maximul de absorbție al compusului este la λ = 580 nm, iar al reactivului la λ = 520 nm. Se observă o deplasare batocromă de 60 nm a maximului de absorbție, suficientă pentru determinarea spectrofotometrică a Be (II) cu acest reactiv.

În figura 7 este dată variația extincției în funcție de cantitatea de Be (II) conținută în probă. Se observă o dependență liniară respectîndu-se legea Lambert-Beer, putîndu-se determina Be (II) între limitele 0,015—0,45 μg Be (II)/cm³.

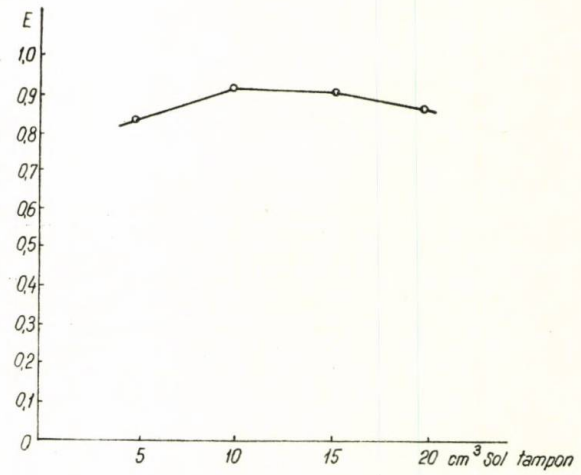


Fig. 3. Variația extincției cu cantitatea de soluție-tampon.

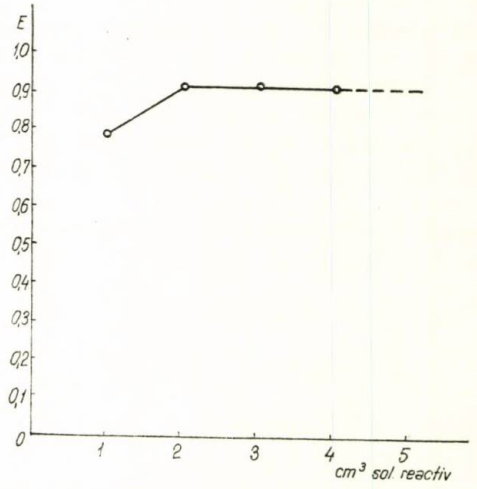


Fig. 4. Variația extincției cu cantitatea de reactiv.

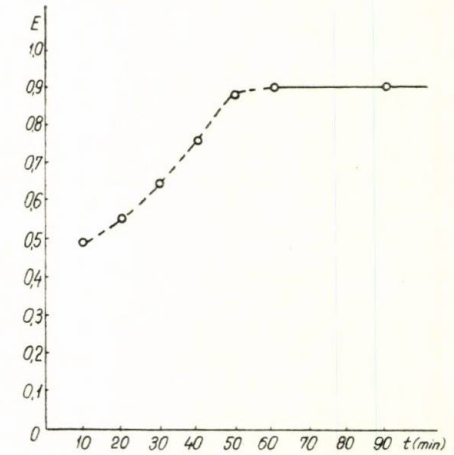


Fig. 5. Variația extincției în timp.

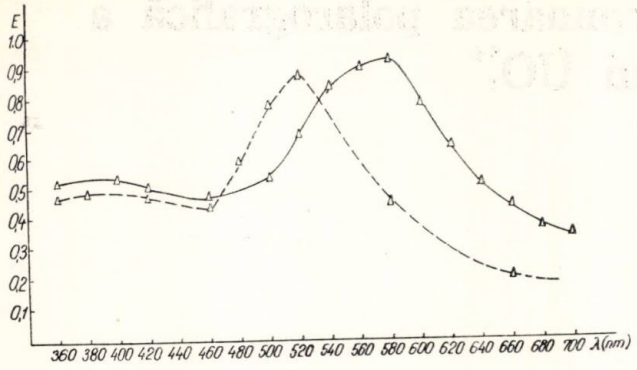


Fig. 6. Spectrele de absorbție:
– – – – – – reactiv: ———— compus,

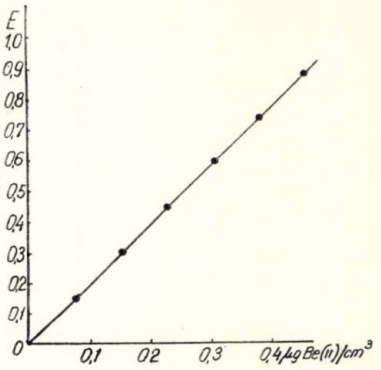


Fig. 7. Variația extincției cu cantitatea de Be(II).

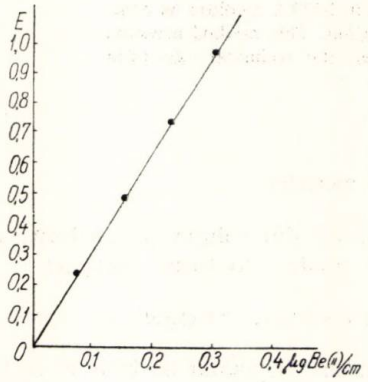


Fig. 8. Variația extincției cu cantitatea de Be(II) în prezență de complexon III.

Determinarea spectrofotometrică a Be (II) în prezența altor elemente

Deoarece unele dintre cele mai utilizate aliaje de beriliu sînt bronzurile cu beriliu în a căror compoziție intră Cu, Co, Ni, s-au făcut determinări ale Be (II) în prezența acestor elemente și de asemenea în prezență de Al și Fe.

Determinările Be (II) în prezența acestor elemente s-au făcut atît în absența cît și în prezența unui agent de mascare și anume complexon III.

Măsurătorile extincției s-au făcut la $\lambda = 580$ nm în condițiile stabilite mai înainte.

Din examinarea rezultatelor obținute s-a constatat că, fără a se utiliza agent de mascare, Be (II) se poate determina în prezența acestor elemente pînă la următoarele rapoarte: Be : Cu = 1 : 5; Be : Al = 1 : 3; Be : Fe = 1 : 8; Be : Ni = 1 : 40, Be : Co = 1 : 10.

În continuare s-a lucrat cu o soluție de complexon III 0,01 M. La adăugarea acestei soluții extincția probelor crește și această creștere este constantă, nedepinzînd de cantitatea de Be (II) se constată că legea Lambert-Beer se respectă trăgîndu-se concluzia că între Be (II), reactiv și complexon III se formează un compus triplu, ceea ce face ca sensibilitatea metodei să crească, permițînd determinarea Be(II) între limitele 0,01—0,30 μg Be(II)/cm³ (figura 8).

Folosind agentul de mascare, Be (II) se poate determina în prezența elementelor de mai sus pînă la următoarele rapoarte: Be : Cu = 1 : 60; Be : Al = 1 : 20; Be : Fe = 1 : 50; Be : Ni = 1 : 85; Be : : Co = 1 : 47.

Determinarea raportului stoichiometric și a constantei de instabilitate

Pentru determinarea raportului stoichiometric și a constantei de instabilitate s-a folosit metoda variațiilor continue a lui J o b [18]. Raportul de combinare determinat prin utilizarea acestei metode este Be : : R = 1 : 1, iar valoarea medie a constantei de instabilitate a compusului este $K_i = 1{,}8.10^{-5}$ ceea ce indică o stabilitate medie.

Concluzii

Pe baza studiului grupărilor analitice funcționale pentru Be (II) s-a sintetizat și utilizat drept reactiv de mare sensibilitate (0,015—0,45 μg Be (II)/cm³) sarea de sodiu a acidului difenil-3,3′-metoxi-4-azo-salicilic-4′-azocromotropic.

Reactivul prezintă, de asemenea, o selectivitate corespunzătoare și o stabilitate medie.

Bibliografie

1. Sirass, W., Osborn, G. H., J. Soc. Chem. Ind., **63**, 1944, p. 249.
2. Kuzneţov, V. I., Zh. Anal. Khim., **X**, 1955, p. 276.
3. Lukin, A., Zavarihina, G. B., Zh. Anal. Khim, **XI**, 1956, p. 393.
4. Karanovici, G. G., Zh. Anal. Khim., **XI**, 1956, p. 400.
5. Adamovici, L. P., Krabsenko, T. I., Zav. lab., **23**, 1957, p. 416.
6. Majundar, A. K. Svariar, C. P., Z. Analyt. Chem. **176**, 1960, p. 170.
7. Kalincenko, L. P., Stahov. I. R., Zav. lab., **24**, 1958, p. 221.
8. Popa, Gr., Negoiu. D., Vasilescu, C., Acad. R.P.R. Studii și cercetări de chimie, **9**, 1961, p. 629.
9. Kuzneţov, V. I., Balsacova, L., Zh. Anal. Khim., **XVIII**, 1963, p. 160.
10. Baiulescu, G., Ilie, V., Acad. R.P.R., Studii și cercetări de Chimie, **XXI**, 1963, p. 291.
11. Majundar, A. K., Chatterjee, A., Z. Analyt. Chem., 202, 1964, p. 323.
12. Neverovschi, E., Rev. Brasil. Quin., **63**, (384), 1967, p. 331.
13. Adamovici, L. P., Vuvan Nyan, Zh. Anal. Khim, XXIII, 1968, p. 994.
14. Ioshizo Haciuchi, Hiroshi Nishida, Bunseki Kagaku, **18**, nr. 2, 1969, p. 180.
15. Baiulescu, G., Rusu, V., Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică, **III**, 1971, p. 47.
16. Baiulescu, G., Nistreanu, V., Revista de Chimie, **4**, 1974, p. 316.
17. Nistreanu, V., Rev. Chim. **27**, nr. 8, 1976. p. 709.
18. Job, P., An. Chem., **10**, 1928, p. 113.

SILVIU-DUMITRU POPESCU

Determinarea polarografică a ionului UO_2^{2+}

D.C.547.253.062:546.791.2

After removing the PO_4^{3-} ions with $Bi(NO_3)_3$ and separating the impurities by means of $CO_3(NH_4)_2$ and eventually Na_2S, one proceeds to the polarographing of the slightly acetic solution which contains the UO_2^{2+} ions in EDTA medium as compounding reagent and sodium acetate as electrolytical solution. This method presents outstanding advantages and, in spite of the appearances, the technical execution is simple and easily applicable to different materials.

Stabilirea condiţiilor de lucru pentru determinarea ionului uranil prin metoda polarografică a impus realizarea unui studiu experimental laborios, datorită interferenţei unor impurităţi prezente sub formă de radicali liberi, elemente anorganice sau săruri fosfatice. Îndepărtarea acestora a fost posibilă prin aplicarea tehnicii clasice de separare, prin care s-a ajuns la obţinerea unor rezultate reproductibile.

Este de remarcat în acest sens lucrarea lui T s u r u m a t s u D o n o şi colaboratorii [1], care a adus o contribuţie deosebit de importantă în domeniul polarografiei substanţelor anorganice.

Luînd în considerare aspectul general al desfăşurării modului de lucru, cea mai mare dificultate o constituia înlăturarea anionului PO_4^{3-}, care deranja mersul analizei.

În consecinţă, prezenţa sărurilor fosfatice împiedica determinarea ionilor UO_2^{2+} făcînd imposibilă decurgerea în bune condiţii a procesului de depunere electrolitică şi drept urmare descrierea grafică a curbei caracteristice. De altfel, îndepărtarea ionului PO_4^{3-} a constituit cauza cea mai importantă dar şi cea mai dificilă a elaborării prezentei lucrări.

Cunoscînd importanţa ionului UO_2^{2+}, component de bază al unor săruri şi combinaţii complexe, autorul consideră lucrarea de faţă drept o completare utilă pentru analiza cantitativă a acestui cation.

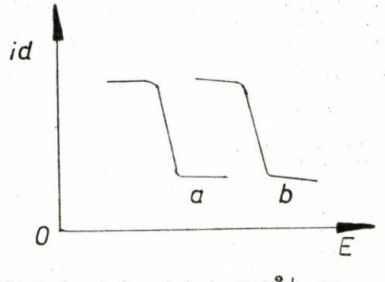


Fig. 1. Curbele etalonului de UO_2^{2+} 10 mg, după separare cu:
a — Na_2S; *b* — tioacetamidă; $S = 1/20$.

Principiul metodei

Ionul uranil din soluţia de analizat, se trece sub formă de azotat conform reacţiei:

$$3\,UO_2 + 8\,HNO_3 = 3\,UO_2(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O,$$

iar prin tratare cu azotat de bismut, se formează un precipitat alb corespunzător fosfatului de bismut care se îndepărtează prin filtrare. Reacţia decurge cantitativ, destul de repede, după următoarea schemă:

$$HPO_4^{2-} + Bi^{3+} = BiPO_4 + H^+$$

Fosfatul rezultat este foarte greu solubil, fapt care facilitează înlăturarea lui cu uşurinţă, iar simplitatea privind tehnica de lucru îndreptăţeşte să se urmeze această cale, ca fiind cea mai sigură şi comodă.

Precipitarea ionilor PO_4^{3-} cu clorură de bariu sau cu acetat de plumb nu este indicată, întrucît aceasta necesită condiţii speciale de lucru şi conduce la o complicare a metodologiei indicate.

Posibilitatea de a utiliza molibdatul de amoniu apreciat şi recomandat ca unul dintre cei mai specifici reactivi pentru punerea în evidenţă a ionilor PO_4^{3-}, prezintă dificultăţi majore în cazul tehnicii de separare propusă, prin impunerea unor condiţii riguroase privind crearea mediului optim de precipitare şi conturare completă a treptei polarografice.

Soluţia obţinută de la înlăturarea ionilor PO_4^{3-}, se tratează cu o soluţie de carbonat de amoniu pentru precipitarea Fe^{3+} şi a altor cationi reacţionabili, formîndu-se concomitent carbonatul de uranil care trece în filtrat [2, 3]. Această reacţie se desfăşoară după cum urmează:

$$UO_2^{2+} + 3\,CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}.$$

Din soluţia rezultată se îndepărtează prin tratare cu Na_2S, $(NH_4)_2S$ sau cu tioacetamidă la un $pH > 8$, o serie de impurităţi sau elemente existente în proba de analizat, sub formă de sulfuri. Trebuie menţionat că formarea sulfurii de uranil (UO_2S), nu este posibilă.

Literatura de specialitate [4] indică şi demonstrează că este singura sulfură solubilă în mediul de carbonat de amoniu.

Folosirea carbonatului de amoniu ca reactiv de separare, se explică, în cazul de faţă, prin faptul că soluţiile de carbonaţi dau naştere, în prezenţa ionului UO_2^{2+}, la săruri complexe foarte uşor solubile, în timp ce utilizarea NH_4OH conduce la formarea diuranţilor ($Me_2U_2O_7$).

În sfîrşit, cantităţi mici de elemente rămase neseparate ca Pb^{2+}, Ca^{2+} etc., în soluţiile ce conţin ionii uranil, sînt complexate prin adăugarea sării de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA), reactiv ce nu deranjează prin prezenţa sa determinarea polarografică.

Metoda deşi prezintă, la prima vedere, multe separări şi pare dificilă, totuşi ea se efectuează cu uşurinţă, iar rezultatele obţinute au fost concludente, erorile putînd fi considerate ca neînsemnate.

Partea experimentală

Reactivii necesari

HNO_3 conc., p.a.

HNO_3 sol., 1 : 1

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$, p.a.

HBr conc., p.a.

Br. p.a.

$FeCl_3$ sol., 1%

$CO_3(NH_4)_2$ sol., 20%

Na_2S sol., 11—12%

Acid acetic sol., 1 : 1

EDTA, p.a.

Acetat de sodiu sol., 2 M

Soluţie gelatină 0,5%

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, p.a.

Soluţia-etalon de UO_2^{2+}.

Se cîntăreşte cu precizie 1,8599 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ şi se dizolvă în apă distilată. Soluţia de azotat de uranil rezultată se introduce într-un balon cotat de 1000 ml şi se aduce la semn cu apă distilată (1 ml soluţie-etalon = 1 mg UO_2^{2+}). Din această soluţie, bine omogenizată, se obţin diluţiile necesare şi se prelucrează etaloanele de comparare pentru înregistrarea polarografică conform metodei descrise în continuare.

Aparatura necesară

Determinările au fost efectuate cu polarograful LP_{60}, la care s-a anexat un înregistrator tip Sefram-Graphispot, cu sensibilitatea maximă de 0,25 μ A. Pentru micşorarea oscilaţiilor de curent în perioada de formare şi de desprindere a picăturilor de mercur, s-a legat un condensator electrolitic de 500 μF la bornele înregistratorului Sefram. S-a utilizat ca electrod picător o capilară de 0,07 mm diametru, prin care curgerea mercurului s-a stabilit la o viteză de o picătură la 3 s [5].

Metoda de separare

Se cîntăresc cu precizie 1—2 g probă, se umectează cu puţină apă distilată şi se trece la dizolvare prin adăugare de 10—15 ml HNO_3 conc. (Dacă proba nu conţine în prealabil fier, se adaugă 1—2 ml $FeCl_3$ sol. 1%). După evaporare, reziduul se reia cu 10 ml HNO_3 sol. 1 : 1 şi 25—30 ml apă distilată, iar apoi se trece la precipitarea ionului fosfat eventual prezent. În acest scop, se adaugă în porţiuni mici sub agitare în proba încălzită circa 3 g azotat de bismut în exces, obţinîndu-se astfel un precipitat alb de fosfat de bismut care se filtrează cu atenţie printr-o hîrtie de filtru bandă albastră. Reziduul se spală bine cu apă distilată conţinînd 25% HNO_3, pînă cînd fosfatul de bismut de pe filtru, rămîne complet alb. Filtratul rezultat se evaporă pînă aproape de sec.

Pentru îndepărtarea ionului Tl^+ eventual prezent în probă, se evaporă de trei ori cu 5 ml HBr conc. şi 2—3 picături Br, după care se evaporă din nou cu 5 ml HNO_3 sol. 1 : 1.

Reziduul care conţine ionii uranil, se reia cu 40—50 ml apă distilată şi se precipită la cald Fe^{3+} şi alţi componenţi reacţionabili în acest mediu, cu $CO_3(NH_4)_2$ soluţia 20%. Proba se filtrează printr-o hîrtie de filtru bandă albă, iar precipitatul obţinut se spală bine cu apă distilată călduţă.

Filtratul rezultat se aduce prin evaporare la un volum de 40 — 50 ml, iar toate impurităţile rămase neseparate, se precipită la cald prin adăugarea a 20 — 25 ml de Na_2S soluţie de aproximativ 11—12%. După depunerea precipitatului de sulfuri, soluţia se filtrează la rece printr-o hîrtie de filtru bandă albastră şi se spală cu apă distilată ca atare. (În mod similar se procedează şi în cazul precipitării cu tioacetamidă prin adăugare de 2 g în porţiuni, dacă proba nu conţine ioni PO_4^{3-} şi deci nu necesită separarea cu azotat de bismut).

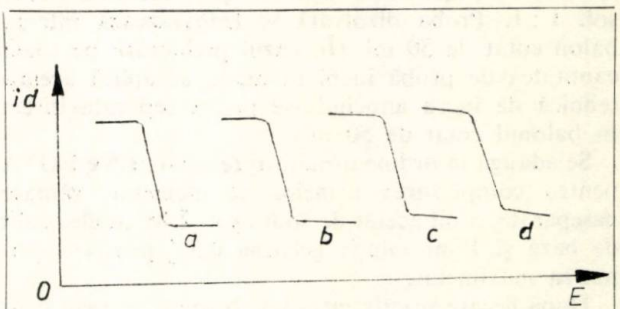


Fig. 2. Curbele polarografice a ionilor UO_2^{2+} în prezenţa unor impurităţi :

a — etalon UO_2^{2+} 10 mg; *b* — etalon UO_2^{2+} 10 mg + Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} şi Fe^{3+} (> 500 mg de element/probă); *c* — etalon UO_2^{2+} 10 mg + Fe^{3+}, In^{3+} şi Zr^{4+} (> 300 mg de element/probă); *d* — etalon UO_2^{2+} 10 mg + + Fe^{3+}, PO_4^{3-} şi pămînturi rare (> 200 mg de element/probă); S ≡ 1/20.

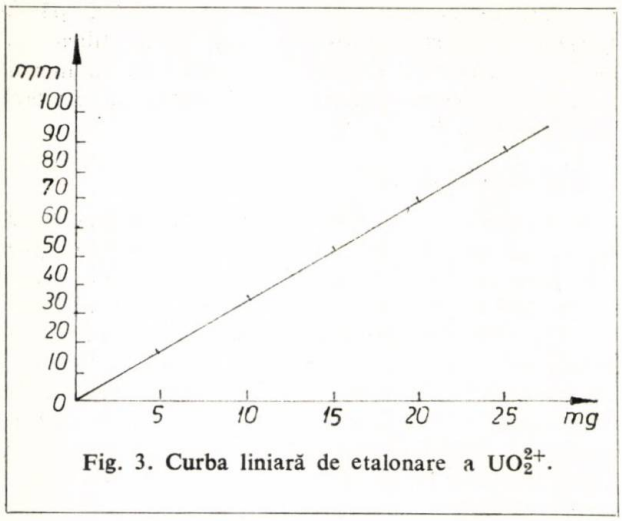


Fig. 3. Curba liniară de etalonare a UO_2^{2+}.

Soluției filtrate, i se adaugă 10 ml HNO_3 sol. 1 : 1 pentru separarea sulfului elementar rezultat și se încălzește în scopul aglomerării lui. Se filtrează soluția prin hîrtie de filtru bandă albă și se spală bine reziduul cu apă distilată rece.

Filtratul obținut se introduce într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă distilată.

După o bună omogenizare, proba poate fi considerată pregătită pentru prelucrarea necesară în vederea polarografierii. Dacă materialul luat în lucru conține mai puțin de 50 mg UO_2^{2+}, în acest caz nu se mai aduce la balon cotat de 100 ml pentru diluție și se prelucrează direct în scopul înregistrării polarografice.

Pentru reducerea operațiilor de separare, se recomandă să se determine compoziția probei de analizat prin teste calitative sau semicantitative.

Îndepărtarea impurităților prin tehnica separărilor, descrisă, a condus la curbe polarografice bine conturate și reproductibile.

Prelucrarea probei pentru înregistrarea polarografică

Se ia o cotă-parte din soluția obținută ce conține ionii uranil și care a fost adusă la balonul cotat de 100 ml, se evaporă cu 5 ml HNO_3 sol 1 : 1, iar reziduul se reia cu puțină apă distilată și 4 ml acid acetic sol. 1 : 1. Proba dizolvată se transvazează într-un balon cotat de 50 ml. (În cazul prelucrării pe toată cantitatea de probă luată în lucru, se aplică aceiași tehnică de lucru aducîndu-se proba separată direct în balonul cotat de 50 ml).

Se adaugă în ordine următorii reactivi: 1,5 g EDTA pentru complexarea urmelor de elemente rămase neseparate, 5 ml acetat de sodiu sol. 2 M ca electrolit de bază și 1 ml soluție gelatină 0,5% pentru suprimarea maximelor.

După fiecare reactiv introdus, balonul se agită ușor și se aduce la semn cu apă distilată, apoi proba se lasă pînă la dizolvarea completă a reactivului EDTA introdus, după care se omogenizează bine.

O porțiune din soluția limpede se trece în fiola Navak (se filtrează totuși soluția dacă este tulbure) în care se efectuează timp de 30 min, barbotare cu gaz metan sau se trece un curent de azot, pentru eliminarea oxigenului. Polarografierea se face la potențialele cuprinse între —0,3 și —0,5 V. Proba se înregistrează în raport cu un etalon prelucrat în condiții similare sau prin aplicarea metodei adaosurilor care este cea mai exigentă și recomandabilă.

Pentru obținerea rezultatelor cantitative, se folosește formula de calcul cunoscută care exprimă raportul dintre valorile măsurate ale înălțimilor curbelor, respectiv a probei și cea a etalonului.

Pregătirea soluției-etalon pentru polarografiere

La x ml etalon cu un conținut cunoscut se adaugă 1—2 ml $FeCl_3$ soluție 1% și 20 ml apă distilată și se încălzește ușor. Se trece la precipitarea ionilor Fe^{3+} cu $CO_3(NH_4)_2$ soluție 20%, precipitatul format se filtrează printr-o hîrtie de filtru bandă albă care apoi se spală cu apă distilată călduță. Soluția rezultată se evaporă la sec cu 5 ml HNO_3 sol. 1 : 1, iar reziduul dizolvat în 4 ml acid acetic 1 : 1 se aduce la balon cotat de 50 ml și se aplică în continuare tehnica de lucru de la prelucrarea probei în vederea înregistrării polarografice.

În acest fel s-a obținut curba liniară la diferite concentrații ale etalonului.

Concluzii

S-au stabilit condițiile de determinare polarografică a ionului uranil, chiar și în prezența unor elemente de interferență.

În acest caz, s-au studiat procedeele de separare și de blocare a impurităților.

Separarea ionilor PO_4^{3-} cu azotat de bismut, atrage după sine deplasarea potențialelor de depunere în mediul obținut și anume, în intervalul —0,55 și —0,8 V. Datorită acestui fapt, se recomandă folosirea Na_2S ca reactivul cel mai indicat în cazul prezentat, pentru îndepărtarea celorlalte impurități existente sub formă de sulfuri.

S-a aplicat metoda clasică de analiză evitîndu-se procedeele actuale de separare prin extracții a ionilor UO_2^{2+}, datorită faptului că ele nu dau întotdeauna un randament cantitativ și devin o sursă majoră de erori, iar complecșii formați complică și mai mult metodologia elaborată.

În urma efectuării analizelor pe diferite probe sintetice, s-au obținut rezultate a căror erori nu au depășit ±3%, iar sensibilitatea este de 10^{-3} mg/g probă.

Impuritățile introduse au fost de ordinul 200—500 mg impuritate sau element/probă.

Curba polarografică de etalonare la diferite concentrații cunoscute, a condus la obținerea unei drepte, iar înregistrările efectuate la diferite intervale de timp pînă la 48 ore s-au reprodus.

Bibliografie

1. Tsurumatsu Dono, Kenichi Morinaga și Tsuyosh Nomura, Bull. Nagoya Inst. Technol., 7, 1955, p. 165.
2. Treadwell, W. D., Manual de chimie analitică, Paris-Dunod, I, 1948, p. 151.
3. Treadwell, W. D. Manual de chimie analitică, Paris-Dunod, I, 1948, p. 190.
4. Blok, N. I., Analiza chimică calitativă, Editura tehnică, 1955, p. 407—408.
5. Zugrăvescu Gh., P. Rev. Chim. 15, 1964, p. 298.

LADISLAU KÉKEDY
MARIA ŞERBAN
DOROTHEA FABIAN

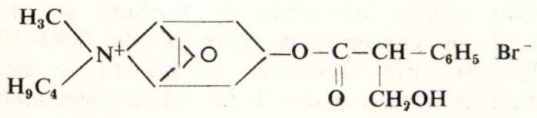
Determinarea cantitativă a bromurii de N-butilscopolamoniu

D.C. 543.243:546.14.

A new indication technique o-curent bipotentiometry are based the used of two differently retreated silvered electrode is suggested for the adentometric betration of the Br^- ion from N-butyl-scopolammonium bromide (NBS).
Three different technique are given for the determination of the NBS-Br in different pharmaceutical forms.

Scobutilul se utilizează în tratamentul bolii ulceroase, în dischinezii biliare, spasme esofagiene, cardiace şi pilorice, datorită acţiunii spasmolitice şi antisecretorii a bromurii de N-butilscopolamoniu conţinute. Medicamentul se condiţionează sub formă de soluţii injectabile, comprimate sau supozitoare la Întreprinderea de medicamente-Bucureşti, respectiv Întreprinderea de antibiotice Iaşi.

Pentru determinarea cantitativă a bromurii de N-butilscopolamoniu (notate de autori NBS—Br),



literatura indică un număr redus de procedee titrimetrice [1, 2] şi derivatografice [3] pentru substanţa pură sau de absorbţie atomică pentru substanţa conţinută în materiale biologice [4].

La controlul formelor farmaceutice cu NBS—Br, de provenienţă indigenă, efectuat în laboratoarele de analiza şi controlul medicamentelor, pentru soluţia injectabilă 1% de Scobutil se aplică o metodă fotometrică bazată pe reacţia Vitali, iar pentru comprimatele şi supozitoarele de Scobutil, metode argentometrice cu indicare vizuală, luîndu-se în lucru, pentru o singură determinare, 1 ml soluţie injectabilă, 30 comprimate respectiv 5 supozitoare.

În prezenta lucrare se propune o variantă nouă pentru dozarea NBS—Br, bazată pe titrarea argentometrică a ionului Br^-, prin folosirea unei metode de indicare bipotenţiometrice la curent nul. Metoda propusă a servit la elaborarea unor procedee noi de determinare a conţinutului de NBS—Br în soluţia injectabilă 1%, comprimatele şi supozitoarele (pentru adulţi) de Scobutil.

Partea experimentală

Principiul metodei

Metodele de determinare din prezenta lucrare se bazează pe reacţia de precipitare a ionilor de argint cu ioni de bromură şi constau în titrarea unei soluţii de azotat de argint, avînd titrul cunoscut, cu soluţia de bromură de dozat, punctul de echivalenţă fiind indicat printr-o tehnică bipotenţiometrică la curent nul.

Această tehnică de indicare [5] se realizează cu ajutorul a doi electrozi de argint în formă de placă şi cu arie geometrică practic egală, pretrataţi în mod diferit.

Titrări model ale unor soluţii de KBr

Pentru caracterizarea metodei de titrare aplicate, se descrie mai întîi determinarea soluţiei de KBr. Reactivii utilizaţi sînt următorii:

— soluţie de KBr 10^{-3} M, preparată prin diluarea unei soluţii de KBr 10^{-2}M (titrul soluţiei de KBr 10^{-2}M se determină argentometric cu indicare vizuală — eozină);

— soluţie de $AgNO_3$ 10^{-4}M, preparată prin diluarea unei soluţii 10^{-1}M. Soluţia de $AgNO_3$ 10^{-4}M mai conţine KNO_3 în concentraţia 10^{-2}M, pentru menţinerea constantă a tăriei ionice în timpul titrării;

— soluţie de HNO_3 2N;

— soluţie de $FeSO_4$ 5.10^{-1}M, preparată în $HClO_4$ 10^{-1}M.

Toţi reactivii se prepară prin dizolvarea substanţelor de puritate p.a. în apă bidistilată.

Modul de lucru

Se măsoară cu biureta 25 ml soluţie de $AgNO_3$ 10^{-4}M în celula de titrare (pahar Berzelius de 100 ml). Unul din electrozi se introduce pentru 15 s în HNO_3 2N iar celălalt, pentru aceeaşi durată, în $FeSO_4$ 5.10^{-1}M, apoi se spală ambii cu apă bidistilată şi se introduc în celula de titrare. Se cuplează ambii electrozi direct la *p*H-metru (MV 84) şi se efectuează titrarea cu soluţia de KBr 10^{-3}M (biuretă semimicro). După fiecare adaos de titrant, se omogenizează conţinutul celulei de titrare prin agitare magnetică, iar după liniştirea soluţiei se măsoară diferenţa de potenţial dintre electrozi. Valoarea maximă a acestei diferenţe de potenţial corespunde punctului de echivalenţă [6]. În scopul determinării mai exacte

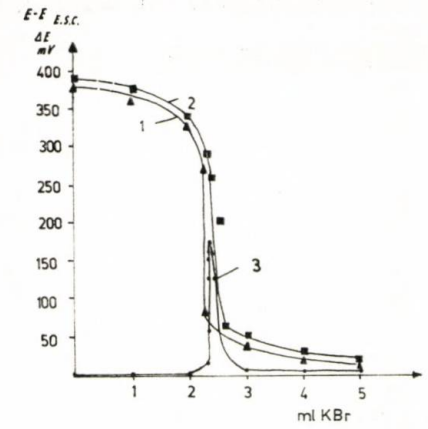


Fig. 1. Curbe de titrare ale soluției de KBr 10^{-3}M, folosind diferite tehnici de indicare:

1 — potențiometrică, electrod indicator de Ag, tratat cu HNO_3; *2* — idem, electrodul de Ag tratat cu $FeSO_4$; *3* — bipotențiometrică cu doi electrozi de Ag tratați diferit: unul cu HNO_3, celălalt cu $FeSO_4$.

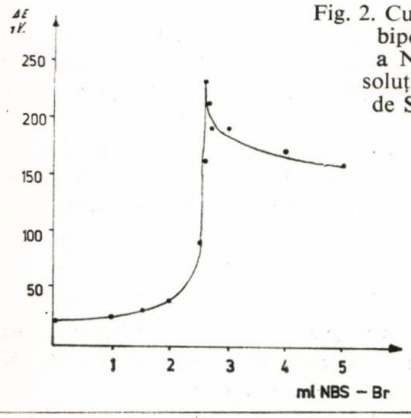


Fig. 2. Curba de dozare bipotențiometrică a NBS-Br din soluția injectabilă de Scobutil.

a punctului de echivalență, în apropierea acestuia, titrarea se continuă cu increment mici de soluție (0,02 ml).

În cursul titrării, concomitent cu valorile diferenței de potențial ΔE (curba bipotențiometrică, fig. 1 curba *3*), s-au urmărit și valorile potențialului fiecăruia dintre electrozi în raport cu un electrod saturat de calomel, E.S.C. (punte de agar-agar în KNO_3 sat.) curbe potențiometrice, fig. 1, curbele *1* și *2*).

Curba bipotențiometrică obținută are forma derivatei de ordinul întîi a unei curbe sigmoidale obișnuite. Punctul de echivalență determinat experimental prin indicarea bipotențiometrică la curent nul (abscisa corespunzătoare piscului curbelor bipotențiometrice), este mai aproape de valoarea teoretică decît valorile titrărilor potențiometrice calculate prin metoda H o s t e t t e r-R o b e r t s [7] (tabelul 1).

Rezultatele dozării bipotențiometrice la curent nul a soluției de KBr 10^{-3}M sînt redate în tabelul 2.

Se constată că se pot efectua dozări exacte ale ionului de Br^- din KBr în soluții 10^{-3}M, prin titrare bipotențiometrică la curent nul. Metoda se poate aplica cu rezultate bune și la determinarea substanțelor organice cu Br^- ionizabil în moleculă.

În continuare se descriu metodele de dozare a NBS—Br din forme farmaceutice.

Dozarea NBS—Br din soluția injectabilă de Scobutil

Soluția injectabilă de Scobutil, condiționată în fiole de 1 ml, are următoarea compoziție:

bromură de N-butilscopolamoniu	10 g
glucoză	50 g
apă distilată ad	1000 ml.

Din soluția injectabilă de Scobutil se prepară soluții cu concentrația teoretică de $0{,}908.10^{-3}$M NBS—Br, prin măsurarea cu biureta, în baloane cotate de 25 ml, a cîte 1 ml soluție injectabilă (în biuretă s-a introdus conținutul mai multor fiole cu aceeași serie de fabricație) și aducerea la cotă cu apă bidistilată.

Tabelul 1

INDICAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ PRIN DIFERITE TEHNICI POTENȚIOMETRICE CU ELECTROZI DE ARGINT PRETRATAȚI TITRAREA SOLUȚIEI DE $AgNO_3$ 10^{-4}M CU SOLUȚIE DE KBr 10^{-3}M, PENTRU DOZAREA KBr

Concentrația titrantului KBr, mol/l	Concentrația $AgNO_3$ titrat, mol/l	Punctul de echivalență, ml KBr			
		teoretic	potențiometric, electrod de Ag tratat cu HNO_3 (1)	potențiometric, electrod de Ag tratat cu $FeSO_4$ (2)	bipotențiometric la curent nul (electrodul 1 cuplat cu electrodul 2)
10^{-3}	10^{-4}	2,4542	2,445 (+0,37%)	2,490 (−1,48%)	2,454 (+0,01%)

Tabelul 2

DATELE DOZĂRII BIPOTENȚIOMETRICE LA CURENT NUL A SOLUȚIEI DE KBr 10^{-3}M

KBr luat în lucru μg/ml	KBr găsit la dozare μg/ml	KBr găsit la dozare %	Eroarea față de medie, %	Calcul statistic
122,69	122,70	100,01	+0,016	$\bar{X} = 99{,}994\%$
	122,70	100,01	+0,016	$s = 0{,}0876$
	122,70	100,01	+0,016	$P = 95\%$
	122,79	100,09	+0,096	$t = 2{,}776$
	122,49	99,85	−0,144	$A = 99{,}994 \pm 0{,}243\%$

Tabelul 3

DATELE DOZĂRII BIPOTENȚIOMETRICE LA CURENT NUL A NBS—Br DIN SOLUȚIA INJECTABILĂ DE SCOBUTIL

NBS—Br/ml soluție injectabilă			Eroarea față de medie, %	Calcul statistic
indicat de producător mg/ml	găsit la dozare			
	mg/ml	%		
10,000	10,245	102,45	−0,72	$\bar{X} = 103{,}17\%$
	10,316	103,16	−0,01	$s = 0{,}523$
	10,393	103,93	+0,76	$P = 95\%$
	10,316	103,16	−0,01	$t = 2{,}776$
	10,316	103,16	−0,01	$A = 103{,}17 \pm 1{,}45\%$

Tabelul 4

DATELE DOZĂRII BIPOTENȚIOMETRICE LA CURENT NUL A NBS—Br DIN COMPRIMATELE DE SCOBUTIL

Pulbere de comprimate luată în lucru, g	NBS—Br				Eroarea față de medie, %	Calcul statistic
	indicat de producător, mg	găsit la dozare				
		mg	mg/comprimat	%		
0,10173	9,984	10,092	10,103	101,03	−0,50	$\bar{X} = 101{,}53\%$
0,10009	9,823	9,984	10,163	101,63	+0,10	$s = 0{,}137$
0,10287	10,096	10,245	10,142	101,42	−0,11	$P = 95\%$
0,10100	9,912	10,092	10,181	101,81	+0,28	$t = 2{,}776$
0,10055	9,868	10,043	10,176	101,76	+0,23	$A = 101{,}53 \pm 0{,}88\%$

Ceilalți reactivi necesari ($AgNO_3$ $10^{-4}M$, HNO_3 2N și $FeSO_4$ $5.10^{-1}M$) sînt descriși la dozarea KBr.

În vederea dozării, se titrează conform modului de lucru descris la dozarea KBr, probe de 25 ml $AgNO_3$ $10^{-4}M$ cu soluția preparată din soluția injectabilă de Scobutil. Curba de titrare bipotențiometrică a NBS—Br din soluția injectabilă de Scobutil este dată în figura 2.

Calculul conținutului în NBS—Br al soluției injectabile se efectuează cu formula:

$$\text{mg NBS—Br/ml soluție injectabilă} = \frac{625 \cdot 440{,}386 \cdot 10^3 \cdot T}{169{,}874 \cdot n}$$

în care T reprezintă titrul soluției de $AgNO_3$ $10^{-4}M$, iar n reprezintă numărul de mililitri de soluție de NBS—Br consumați pînă la punctul de echivalență.

Datele experimentale și rezultatele dozărilor sînt redate în tabelul 3.

Dozarea NBS—Br din comprimatele de Scobutil

NBS—Br din comprimatele de Scobutil, cu compoziția

bromură de N-butilscopolamoniu	0,01 g
lactoză	0,084 g
carboximetilceluloză	0,004 g
stearat de magneziu	0,002 g

se poate doza bipotențiometric la curent nul, după îndepărtarea ingredientelor greu solubile în apă.

Pentru prepararea soluției de dozat, se procedează astfel:

Se cîntăresc 10 comprimate (pentru a determina greutatea medie a unui comprimat) și se mojarează. Din pulberea obținută se cîntăresc probe corespunzătoare unui comprimat, care se introduc în baloane cotate de 25 ml. Se aduce la cotă cu apă bidistilată, se omogenizează conținutul balonului și se filtrează pentru separarea ingredientelor greu solubile, prin hîrtie de filtru cu pori mici. Se îndepărtează primii 10 ml de filtrat, iar următorii se colectează în biureta semimicro. Cu această soluție se titrează soluția de $AgNO_3$ $10^{-4}M$, conform aceluiași mod de lucru, descris la dozarea KBr.

Curba bipotențiometrică obținută la dozarea NBS—Br din comprimatele de Scobutil este dată în figura 3.

Formula de calcul este următoarea:

$$\text{mg NBS—Br/comprimat} = \frac{625 \cdot 440{,}386 \cdot T \cdot \bar{M} \cdot 10^3}{169{,}874 \cdot a \cdot n}$$

T reprezintă titrul soluției de $AgNO_3$ $10^{-4}M$, $\bar{M}$ = greutatea medie a comprimatelor (în cazul nostru

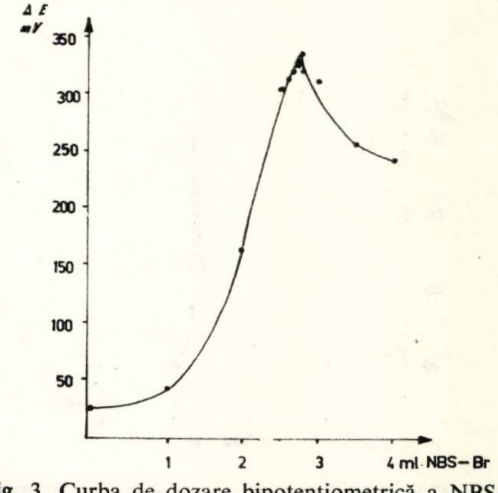


Fig. 3. Curba de dozare bipotențiometrică a NBS-Br din comprimatele de Scobutil.

Tabelul 5

DATELE DOZĂRII BIPOTENȚIOMETRICE LA CURENT NUL A NBS—Br DIN SUPOZITOARELE DE SCOBUTIL

Masa supozitorului luat în lucru, g	NBS—Br			Eroarea față de medie, %	Calcul statistic
	indicat de producător, mg	găsit la dozare			
		mg	%		
2,29649	10,205	10,019	98,17	−0,50	$X = 98,67\%$
2,04365	9,083	9,103	100,22	+1,55	$s = 1,604$
2,37528	10,557	10,217	96,78	−1,89	$P = 95\%$
2,30051	10,224	9,948	97,28	−1,39	$t = 2,776$
2,23440	9,931	10,019	100,17	+1,50	$A = 98,67 \pm 4,45\%$

0,10189 g), a = greutatea pulberii de comprimate luate în lucru, în grame, iar n = numărul de mililitri de soluție de NBS—Br consumați la titrare.

Datele din tabelul 4 indică posibilitatea utilizării, cu bune rezultate, a metodei de dozare propuse.

Dozarea NBS—Br din supozitoarele de Scobutil

Supozitoarele de Scobutil conțin 0,01 g bromură de N-butilscopolamoniu cît și unt de cacao în 2,25 g masă de supozitor.

Pentru efectuarea dozării sînt necesari următorii reactivi:

— soluție obținută din prelucrarea supozitoarelor: Se cîntărește un supozitor într-un cristalizor mic cu cioc, la balanța analitică. Se adaugă treptat 8 ml eter etilic anhidru, pînă la dizolvarea completă a untului de cacao. Amestecul se aduce cantitativ, cu eter etilic, pe o pîlnie filtrantă G_4 și se filtrează la vid. Substanța activă —NBS—Br — rămasă pe placa filtrantă, se dizolvă în apă bidistilată și se culege într-un balon cotat de 25 ml. Soluția obținută după aducerea la cotă cu apă se utilizează ca titrant în efectuarea determinării. Uneori, această soluție conține în suspensie mici particule de unt de cacao și se introduce în biureta semimicro numai după filtrarea prin hîrtie de filtru cu pori mari;

— soluție de $AgNO_3 10^{-4}M$, preparată ca și în cazul dozării KBr;

— soluție de HNO_3 2N;

— soluție de $FeSO_4$ $5.10^{-1}M$.

Titrarea bipotențiometrică se efectuează respectînd modul de lucru utilizat la dozarea KBr. Curba bipotențiometrică obținută la dozarea NBS—Br din supozitoarele de Scobutil este redată în figura 4.

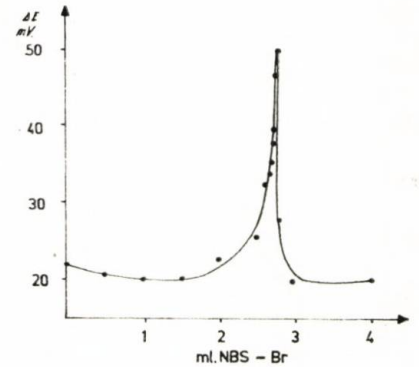


Fig. 4. Curba de dozare bipotențiometrică a NBS-Br din supozitoarele de Scobutil.

Maximul curbei corespunde volumului de echivalență (n ml), cu ajutorul căruia, pe baza formulei

$$\text{mg NBS—Br} = \frac{625 \cdot 440{,}386 \cdot 10^3 \cdot T}{169{,}874 \cdot n}$$

în care T reprezintă titrul soluției de $AgNO_3$ $10^{-4}M$, se calculează conținutul în NBS—Br al supozitorului dozat.

Rezultatele obținute la dozarea NBS—Br din supozitoarele de Scobutil (tabelul 5), corespund limitelor de erori admise de Farmacopeea română (ed. VIII) pentru controlul supozitoarelor.

Concluzii

În lucrare se propune o nouă tehnică de indicare, bipotențiometria la curent nul, pentru titrarea argentometrică a ionului de Br^- din NBS—Br, utilizîndu-se ca electrozi indicatori doi electrozi de argint pretratați diferit. Metoda propusă a servit la elaborarea a trei procedee de dozare a conținutului de NBS—Br din forme farmaceutice și anume din soluția injectabilă de Scobutil, comprimatele de Scobutil și supozitoarele de Scobutil. Forma diferită a curbelor de titrare obținute reflectă efectul diferit al substanțelor străine prezente: glucoză în cazul soluției injectabile, lactoză în cazul comprimatelor.

Față de metodele existente, metoda propusă prezintă următoarele avantaje:

a. dozarea rapidă a NBS—Br din Scobutil, necesitînd cantități mici de forme farmaceutice: 1 ml soluție injectabilă, 1 comprimat sau un supozitor;

b. utilizarea unui procedeu mai simplu de extracție a NBS—Br;

c. metodă de indicare simplă, cu determinarea directă a volumului de echivalență, fără reprezentarea curbei de titrare;

d. precizie mărită, încadrîndu-se bine în limitele admise de Farmacopeea română (ed. VIII-a).

Bibliografie

1. * * * Farmacopeea Română, ed. VIII-a, Supliment, Editura Medicală, București, 1968, p., 18.
2. Simionovici, R., Aftalion, H. și Albert, F. M., Rev. Chim., **20**, nr. 3, 1969, p. 181.
3. Margomenou-Leonidopoulou, G. și Makre, K. G., Chem. Chrom., **1**, 1972, p. 193.
4. Minamikowa Tsutauori, Matsumura Kugako, Kamei Akemi și Yamakawa Makiko, Bunseki Kagaku, **20**, 1971, p. 1011.
5. Kékedy, L. și Makkay, F., Talanta, **16**, 1969, p. 1212.
6. Kékedy, L. și Șerban, M., Pharmazie, **31**, nr. 7 1976 p. 450
7. Hostetter, J. C. și Roberts, H. S., J. Am. Chem. Soc., **41**,1919, p. 1337.

scurte comunicări

MARIA BĂLAN, EUGEN DACIN, MARIA MANEA

Aparat de laborator pentru tratarea apelor reziduale prin coagulare-flotație

Instalațiile industriale care epurează apele impurificate, rezultate din industria petrochimică, prin procedee care includ operațiile de coagulare-flotație sînt proiectate pe baza unor studii de laborator, în care se simulează procesele industriale de epurare.

În cele ce urmează, este descris un aparat destinat studierii în laborator a epurării apelor reziduale prin coagulare și flotație. În vederea realizării acestui aparat, (fig. 1) autorii au avut în vedere diversitatea apelor reziduale ce urmează a fi tratate prin procedeele menționate, cît și datele prezentate în literatura de specialitate[1]. Aparatul permite epurarea în laborator, în regim discontinuu, a apelor impurificate. Are o capacitate de 2 000 ml și presiunea maximă de lucru de 4 kgf/cm², cu mediul de funcționare aer-apă. Temperatura de lucru este aceea a mediului ambiant.

Modul de funcționare

Rația de apă epurată și limpezită se introduce în vasul de presiune *F* prin cilindrul *D*, cu ventilele *A* și *C* deschise. Se închid apoi aceste ventile și se deschide ventilul *B*, pentru a pătrunde în vas aerul sub presiune.

Pentru a asigura saturarea apei din vasul *F* cu aer, ventilul *B* se închide cînd presiunea în vasul *F* ajunge la 4 kgf/cm², vasul *F* se agită, și operația se repetă pînă cînd presiunea în *F* rămîne constantă la valoarea de 4 kgf/cm².

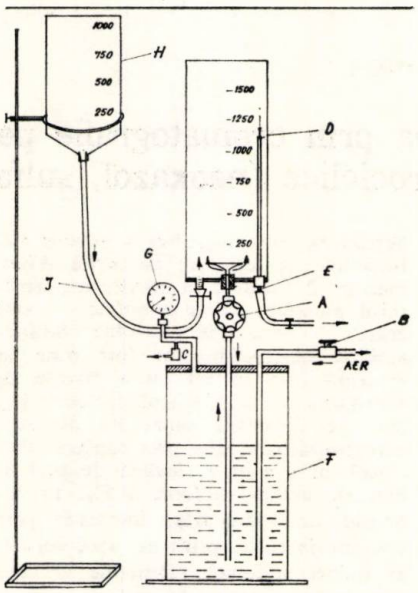


Fig. 1. Aparat de laborator pentru tratarea apelor reziduale prin coagulare-flotație:

A — ventil pentru introducerea apei tratate chimic în vasul de presiune și pentru scoaterea apei din vas, în cilindrul gradat; *B* — ventil pentru introducerea aerului în vas; *C* — supapă pentru eliminarea aerului în timpul introducerii lichidului în vas; *D* — cilindrul gradat pentru flotare; *E* — tub de sticlă pentru recoltarea probelor; *F* — vas de presiune; *G* — manometru de presiune; *H* — vas gradat pentru coagularea chimică; *I* — racord de introducere în vasul de flotație a apei coagulate.

Se realizează astfel un amestec de apă supusă tratării și apă tratată și aerată, în proporția prestabilită. După această operație, se închide ventilul *A* și se întrerupe racordul *I*. Amestecul se lasă la decantat în vasul *D* pentru a permite bulelor de aer aderate la flocoane să se ridice la suprafață și, odată cu ele, să antreneze flocoanele formate în urma tratării chimice. După trecerea timpului de decantare, se recoltează probe de apă limpezită, care urmează să fie analizate chimic. Acestea se extrag cu ajutorul tubului *E*, care poate fi manevrat la înălțimea dorită de recoltare. Prin racordul *I*, desprins de la vasul *H*, se golește apa rămasă după recoltarea probelor și cea utilizată apoi pentru spălarea vasului *D*.

Se înțelege de la sine că aparatul poate fi folosit și pentru alte variante de tratare, cum ar fi tratarea chimică în vasul *D*, urmată de saturare cu aer în vasul *F* și apoi de decantare-flotație din nou în vasul *D*. De asemenea, pot fi realizate și epurări prin simplă flotație, fără o prealabilă tratare chimică.

Date experimentale

Pentru urmărirea eficienței tratării prin coagulare-flotație s-au făcut experimentări cu ajutorul aparatului de laborator, în condiții de lucru similare cu cele

Tabelul 1

ÎNCERCĂRI PENTRU ÎNDEPĂRTAREA PRODUSELOR PETROLIERE ȘI A SUSPENSIILOR DIN APA REZIDUALĂ PRIN COAGULARE — FLOTAȚIE, CU RAȚIA DE RECIRCULARE DE 25%

Proba nr.	Apa brută			Condiții de tratare în laborator și la scară industrială				Decantare 40 min							
				chimică		presurizare		laborator				instalație industrială			
	suspensii. mg/l	produse petroliere. mg/l	pH	pH	doza de coagulant mg/l,	presiune de lucru, at	timp de presurizare, min	suspensii		produse petroliere		suspensii		produse petroliere	
								rămase, mg/l	îndepărtate, %	rămase, mg/l	îndepărtate, %	rămase, mg/l	îndepărtate, %	rămase, mg/l	îndepărtate, %
1	370	478	7,2	9,2	150	4,0	3,0	5,6	98,5	15,0	96,8	6	98,4	14,2	97,0
2	368	450	7,0	9,2	150	4,0	3,0	5,4	98,6	13,0	97,3	5,8	98,5	14,0	97,0
3	264	399	6,4	9,4	100	4,0	3,0	4,5	98,7	15,0	96,0	6	97,8	14	96,4
4	150	204	7,2	9,2	75	4,0	3,0	4,0	97,5	10,0	95,0	3,8	97,5	10	95,0
5	130	590	7,0	9,2	150	4,0	3,0	4,4	96,8	17,0	97,2	4,0	97,0	15,5	97,5
6	270	860	7,8	9,5	150	4,0	3,0	6,0	97,7	18,4	98,0	6,1	97,5	18,8	97,9

În vasul *H*, se introduce apa reziduală aflată în studiu și se procedează la tratarea chimică a acesteia în condițiile (*p*H, doză de coagulant, timp și intensitate de agitare). După sfîrșitul agitării cu coagulant, conținutul vasului *H* se transferă în vasul *D*. Concomitent, prin deschiderea parțială a ventilului *A*, apa tratată și saturată cu aer din vasul *F* se trece, de asemenea, în vasul *D*. Ventilul *A* se închide în momentul în care cota lichidului în vasul *D* corespunde cantității de apă supuse tratării provenite din vasul *H* și a celei de apă tratată și saturată cu aer din vasul *F*.

realizate într-o instalație de tratare industrială [4]. În tabelul 1 sînt prezentate atît condițiile de tratare în laborator, cît și cele la scară industrială, precum și rezultatele obținute. Randamentele de epurare obținute cu ajutorul aparatu-

lui de laborator, în aceleași condiții de tratare, sînt asemănătoare cu cele obținute de instalația industrială.

Concluzii

Cu ajutorul aparatului de coagulare-flotație se pot trata în laborator apele reziduale prin trei procedee:

1. Tratarea prin coagulare-flotație cu diverse rații de apă limpezită și presurizată.
2. Tratarea prin coagulare-flotație a întregului debit de apă reziduală.
3. Tratarea apelor reziduale prin simpla flotație (epurare fizică).

Aparatul de coagulare-flotație are o serie de avantaje deoarece:

— simulează satisfăcător procesele industriale de epurare a apelor reziduale prin coagulare-flotație, rezultatele obținute cu ajutorul acestui aparat fiind comparabile cu cele obținute în instalațiile industriale;

— poate fi ușor realizat de orice întreprindere cu ateliere mecanice proprii;

— aparatul ajută la cercetarea tratării apelor reziduale provenite din industria petrochimică, cît și din alte domenii unde rezultă ape încărcate cu produse petroliere sau alte produse care emulsionează apele reziduale.

* * *

GHEORGHE BALICA, ELENA DEACONECI

Contribuții la identificarea prin cromatografie pe hîrtie a unor sulfonamide heterociclice (neoxazol, sulfametin)

Sulfapiridina (sulfidina) a fost prima dintre sulfonamidele cu nucleu heterociclic introdus în terapeutică (1938). Fiind mai activă decît sulfonamida, sulfapiridina s-a bucurat de un deosebit succes la începutul sulfamidoterapiei. Datorită toxicității sale relativ mari, a fost înlocuită cu alte sulfonamide heterociclice cu o toxicitate redusă și foarte eficace [1]. Dintre acestea și-a găsit o utilizare mare neoxazolul (5-sulfanilamidă-3,4 dimetil-izoxazolul) și sulfametinul (2-sulfanilamido-5-metoxipirimidină). Aceste sulfonamide au un efect antibacterian larg față de germeni sensibili în: infecții urinare, meningite etc. În cursul depozitării aceste sulfonamide heterociclice se degradează, de aceea este necesară identificarea lor în prezența impurităților provenite prin degradare.

Literatura recomandă metode prin cromatografie pe hîrtie [2] sau în strat subțire [3]. Metodele cromatografice au la bază diverse reacții de culoare. Unele dintre metode se bazează pe reacția de diazotare a sulfonamidelor cu funcție amino—liberă și cuplarea sării de diazoniu cu β-naftol [4—8]; N-etil α-naftilamină [9]; dimetilnaftilamină [10]; etc. Alte metode cromatografice folosesc reacția de culoare cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă cu formare de bază Schiff [11—12].

Recent literatura menționează și clorhidratul clorurii de *n*-piridil-piridiniu ca reactiv pentru determinara spectrofotometrică a sulfamidelor heterociclice cu funcțiunea amină primară — NH_2 liberă [13]. Cu toate acestea literatura nu este bogată în indicații cu privire la identificarea și dozarea acestor sulfonamide heterociclice, fapt ce a constituit o primă premisă pentru abordarea altor metode noi de decelare a acestora. O a doua premisă a fost aceea că β -naftolul utilizat de unii cercetători este puțin stabil în timp, iar alți produși sînt greu accesibili și toxici etc.

Avînd în vedere unele cercetări anterioare privind decelarea unor compuși cu funcțiunea amino primară liberă prin cromatografie pe hîrtie [14—17] cînd s-a folosit acidul 8-hidroxichinolin -5-sulfonic autorii și-au propus utilizarea acestuia și la identificarea acestor sulfonamide heterociclice.

Separarea cromatografică a acestor sulfonamide s-a efectuat pe hîrtie Whatman nr. 2, folosind ca developant următorul amestec: alcool *n*-butilic — acid acetic — apă (50—10—40). Sulfonamidele heterociclice au fost puse în evidență prin tratare cu o soluție de azotit de sodiu 0,5% și acid clorhidric 5%, cînd se formează sarea de diazoniu corespunzătoare, care prin cuplare ulterioară cu o soluție alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic 0,5%, în hidroxid de sodiu 5%, formează pete colorate în roșu aprins de azocoloranți ai oxinei sulfonate. Reacțiile chimice care au loc sînt următoarele:

Reactivi necesari

— alcool *n*-butilic pentru cromatografie

— acid acetic glacial pentru cromatografie;

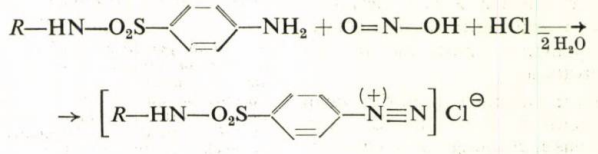
— soluție de azotit de sodiu 0,5% proaspăt preparată;

— soluție de acid clorhidric 5%;

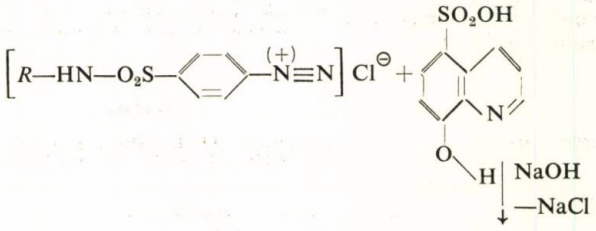
— soluție de acid 8-hidroxichinolin — 5-su'fonic 0,5% în hidroxid de sodiu sau potasiu 5%;

— soluții alcoolice de neoxazol și sulfametin obținute prin solvirea unei tablete de sulfonamidă foarte fin pulverizată în alcool etilic 95% și filtrarea soluției de ingredienții respectivi (concentrația soluțiilor fiind de 0,5%).

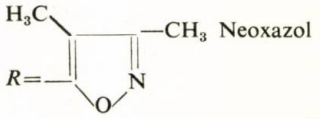
a)



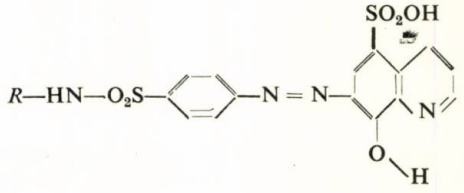
b)

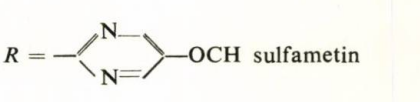


unde:



Neoxazol





sulfametin

Partea experimentală

Cromatografia s-a efectuăt în vase de cromatografie originale tip Chropa- varianta descendentă. Din hîrtie Whatman nr. 2 s-au tăiat benzi de 30×6 cm, pe care s-au aplicat cu ajutorul unei micropipete 0,001—0,004 ml din soluţiile alcoolice de neoxazol şi de sulfametin. S-au uscat la etuvă la 50—70°C timp de 3 min, apoi s-au developat cu amestecul de solvenţi menţionaţi timp de 10—12 ore. Saturarea atmosferei din vasul de cromatografie s-a efectuat cu stratul inferior din amestecul de solvenţi, iar stratul superior ca developant.

Benzile s-au scos şi în primul rînd s-au uscat la aer apoi 2—3 min la etuvă la 50—60°C. În continuare s-au fixat pe o baghetă de sticlă cu ajutorul unor cleme şi s-au supus următorului tratament: în primul rînd s-a efectuat pulverizarea cu o soluţie de acid clorhidric 5% apoi cu o soluţie de azotit de sodiu 0,5% cînd au rezultat pete colorate în slab gălbui. În final s-au pulverizat cu soluţia alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic cînd s-au format azocoloranţi ai oxinei sulfonate de culoare roşu-purpur. Cromatogramele obţinute după această tehnică sînt redate în figura 1. Din examinarea cromatogramelor obţinute se constată puritatea celor două sulfonamide heterociclice deoarece nu s-a obţinut decît un singur spot.

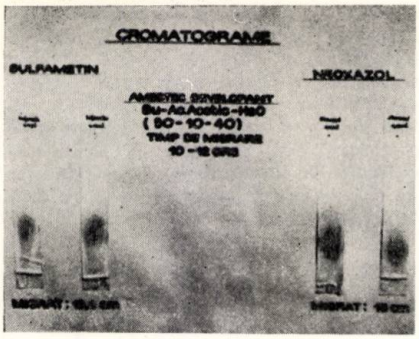


Fig. 1.

Concluzii

S-a instituit o nouă reacţie de culoare pentru decelarea prin cromatografie pe hîrtie a neoxazolului şi a sulfametinului prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic.

S-a determinat *Rf* la cele două sulfonamide heterociclice: *Rf* = 0,79 (sulfametin) şi *Rf* = 0,75 (neoxazol).

Prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic se pot decela 5μg/ml sulfonamide prin cromatografia pe hîrtie.

Reactivul prezintă o stabilitate foarte bună în timp.

* * *

Bibliografie

1. Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză, Ed. II, Editura tehnică, Bucureşti, 1966, p. 598.
2. Hais, I. M. şi Macek, K., Cromatografie pe hîrtie, Editura tehnică, Bucureşti, 1960, p. 612—615.
3. Bican, T., Fister, şi Kojganovec, V., J. Chromatog, **16**, 1964, p. 503.
4. Wankmüller, A., Naturwissenschaften, **39**, 1952, p. 302.
5. Wagner, G., Arch. Pharm. **285**, 1952, p. 409.
6. Paweleczyk, E. şi Plotkowiakowa, Z., Pozn. Tow Przyj. Nauk Prace Komisiji Farm. Pharmacopscial Commission Works, 1963, p. 1.
7. Paweleczyk, E. şi Plotkowiakowa, Z., Chem. Anal. **9**, 1964, p. 1109.
8. Ekman, B., Acta Chem. Scand. **2**, 1948, p. 383.
9. Stoel, A. E., Nature, **168**, 1951, p. 877.
10. Morris, C.J.O., J. Biochem, **35**, 1941, p. 952.
11. San, G. L., Ultée, A. J., Nature, **169**, 1952, p. 586.
12. Fiebig, A., Felezak, J., Janickis, S. şi Starostka, K. Acta. Polon. Pharm. XXVIII, nr. 1, 1971, p. 19—22.
13. Teodorescu, N., Tudor, E., Rev. Chim., **12**, nr. 10, 1970, p. 645.
14. Balica, Gh. şi Ştefan, Il., Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 390. Analit. Abstr. 383, iulie 1974.
15. Balica, Gh., Vărzaru, A., Rev. Chim. **25**, nr. 3, 1974, p. 249. Analit. Abstr. ian., 1E. 1975.
16. Balica, Gh., Vlădoiu, Il., Rev. Chim. **26**, nr. 1, 1976, p. 75.
17. Balica, Gh., Rev. Chim. **26**, nr. 5, 1976, p. 450.

CANDIN LITEANU, GEORGETA IANCU, HOREA NAŞCU

Determinarea cantitativă a mono- şi dietanolaminei în prezenţa trietanolaminei prin cromatografie pe strat subţire

Analiza cantitativă a amestecurilor de etanolamine este o problemă dificilă şi cu toate că numărul lucrărilor ce abordează această problemă este destul de mare, încă nu s-a ajuns la o metodă unanim acceptată. Lăsînd la o parte dezavantajele metodelor chimice, fără separare, discutate de altfel în alte lucrări [1,2], menţionăm că dintre metodele bazate pe o prealabilă separare, cele gaz-cromatografice sînt dificile datorită metodologiei speciale necesare [2,3]. Este evident că cele mai indicate sînt metodele lichid-cromatografie [4—8]. În literatura de specialitate nu s-a propus însă, pînă în prezent, nici o metodă de determinare cantitativă în urma separării prin cromatografie pe strat subţire (CSS) de silicagel. Scopul prezentei lucrări este de a găsi o metodă de vizualizare şi de determinare cantitativă a monoetanolaminei şi dietanolaminei în urma separării prin CSS pe silicagel.

Materiale şi metode

Straturile subţiri folosite au fost plăci gata preparate cu silicagel R (0,2—0,3 mm) puse la dispoziţie de Laboratorul de cercetări de chimie analitică Cluj-Napoca.

Solventul utilizat pentru separări a fost $CHCl_3$: MeOH: NH_3 (26%) (2:2:1 v/v), solvent care dintre numeroasele variante posibile [9], s-a dovedit cel mai adecvat pentru cazul de faţă.

Reactivul de vizualizare, este o variantă foarte puţin modificată faţă de reactivul utilizat de Heathcote şi colab. [10,11] pentru determinarea cantitativă a unor aminoacizi. Compoziţia acestuia este următoarea: 80 ml acetonă, 6 ml acid acetic glacial, 6 ml apă, 0,4 g acetat de cadmiu şi 0,3 g ninhidrină. Menţionăm că ninhidrina se va dizolva în restul amestecului cu cel mult 1/2 oră înainte de determinare.

Soluţiile componentelor de separat, monoetanolamina (MEA) 19,7 mg/ml, dietanolamina (DEA) 18,5 mg/ml şi trietanolamina (TEA), 16,3 mg/ml s-au preparat pornindu-se de la reactivi de puritate analitică (Merck) prin cîntărire.

Substanţele şi solvenţii utilizaţi, în prezenta lucrare, au fost reactivi de puritate analitică.

Aplicarea probelor, s-a făcut cu ajutorul unei micropipete. Aplicarea s-a făcut la 2 cm de marginea inferioară a plăcii, iar după uscare, developarea s-a efectua ascendent într-o cameră N (20×20×10 cm) saturată. Camerele S nu s-au dovedit adecvate pentru cazul de faţă.

Eluţia de pe placă a spotului separat s-a făcut prin îndepărtarea stratului cu ajutorul unei microspatule pe o hîrtie lucioasă de unde s-a trecut într-un microcreuzet filtrant. Spălarea cu metanol şi aducerea la cotă într-un balon cotat de 10 ml s-a făcut cu un dispozitiv de eluţie de pe suport, similar celui propus de Frijns [12], prezentat în figura 1.

Măsurătorile de absorbanţă s-au făcut cu ajutorul unui spectrofotometru Specol. Deoarece amestecul de solvenţi utilizat pentru separarea cu succes a etanolaminelor, conţinînd amoniac concentrat, conduce la valori R_f ori forme de spoturi nereproductibile de la o placă la alta metodele de determinare cantitative bazate pe măsurarea ariei spotului au fost imposibil de utilizat în cazul de faţă. Avînd în vedere, că în ultimul timp, metoda eluţiei de pe placă cîştigă tot mai mulţi adepţi, dovedindu-se mai sigură, în special pentru amestecuri complexe, în lucrarea de faţă s-a utilizat o variantă simplă a primei metode.

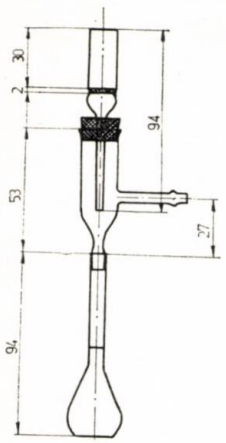


Fig. 1. Aparatura utilizată pentru eluţia de pe suport.

Rezultate

S-au căutat mai întîi parametrii optimi ai metodei de vizualizare. Astfel, intensitatea culorii spotului se modifică în funcţie de durata păstrării în etuvă. În figura 2, sînt prezentate variaţiile absorbanţei, pentru acelaşi volum de soluţie,

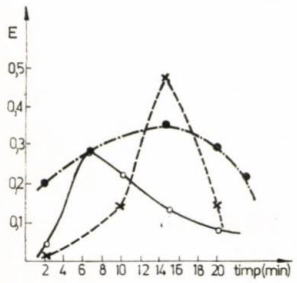


Fig. 2. Diagramele variaţiei intensităţii culorii în funcţie de timp, pentru temperatura de 110°C în cazul MEA, DEA şi TEA.

4 μl în cazul MEA, DEA şi TEA în funcţie de timp. Absorbanţa s-a măsurat la 510 nm, lungime de undă aleasă în urma încercărilor preliminare.

Se constată că timpul optim de păstrare a plăcilor în etuvă este de 14 min în cazul MEA şi TEA şi de 7 min în cazul DEA. S-au determinat apoi curbele de absorbţie ale colorantului rezultat în urma reacţiei de vizualizare. Acestea, prezintă maxime pentru 510 nm în cazul MEA şi DEA şi două maxime 400 şi 530 nm în cazul TEA.

Determinările spectrofotometrice s-au făcut la o oră după efectuarea reacţiei de vizualizare, mai precis după scoaterea din etuvă a plăcilor, timp necesar de altfel pentru eluţia de pe suport a unui set de probe. Avînd în vedere faptul că silicagelul R, utilizat în prezenta lucrare, a condus la spoturi turtite şi difuze în cazul TEA, s-a renunţat la analiza cantitativă a acesteia. Avînd stabilite condiţiile de lucru, s-au trasat curbele de calibrare pentru MEA şi DEA. În figurile 3 şi 4 sînt prezentate curbele de etalonare pentru MEA şi DEA. Se constată că domeniul de liniaritate este de 50—200 μg în cazul MEA şi de 20—90 μg pentru DEA.

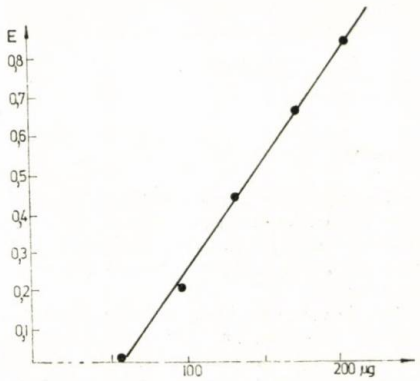


Fig. 3. Curba de calibrare pentru determinarea MEA prin vizualizare cu ajutorul reactivului ninhidrină—acetat de cadmiu, eluţia de pe placă şi spectrofotometrare (510 nm).

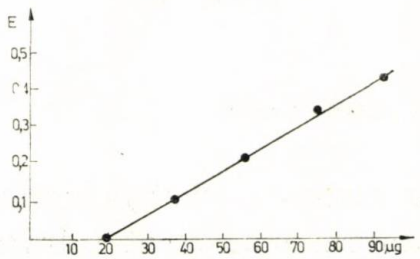


Fig. 4. Curba de calibrare pentru determinarea DEA prin vizualizare cu ajutorul reactivului ninhidrină-acetat de cadmiu, eluţie de pe placă şi măsurarea absorbanţei la 510 nm.

Reproductibilitatea determinărilor pentru aceeaşi placă, prezentată în tabelele 1 şi 2, duce la concluzia că aceasta este satisfăcătoare.

Tabelul 1

REPRODUCTIBILITATEA DETERMINĂRILOR PENTRU ACEEAŞI PLACĂ ÎN CAZUL MEA

Cantitatea MEA (μg)	E (λ=510 nm)	$\bar{E}$	s	$\frac{s}{\bar{E}}$ 100%
59,1	0,450	0,455	0,00577	1,2
59,1	0,460			
59,1	0,450			
59,1	0,460			

Tabelul 2

REPRODUCTIBILITATEA DETERMINĂRILOR PENTRU ACEEAŞI PLACĂ ÎN CAZUL DEA

Cantitatea DEA (μg)	E λ=510 nm	$\bar{E}$	s	$\frac{s}{\bar{E}}$ 100%
55,5	0,240	0,235	0,00353	1,5
55,5	0,235			
55,5	0,235			
55,5	0,230			
55,5	0,235			

Discuţii

S-au constatat în general variaţii destul de mari ale fondului de la o zi la alta şi de la un lot de plăci la altul, datorită dificultăţilor legate de reproducerea reactivului de vizualizare şi, foarte probabil, datorită variaţiilor de *p*H, ale silicagelurilor. Se recomandă, de aceea, ca analiza cantitativă să fie făcută pe baza a două sau trei standarde aplicate pe aceeaşi placă şi eluate în aceleaşi condiţii cînd, în condiţiile unei bune reproductibilităţi pe aceeaşi placă, erorile vor fi de ordinul de mărime al reproductibilităţii generale.

Concluzii

Determinarea cantitativă a MEA şi DEA în amestec cu TEA se poate realiza prin metoda descrisă în lucrarea de faţă cu o abatere standard mai mică de 2%, cu condiţia ca analiza să se facă pe baza unor probe etalon aplicate pe aceeaşi placă cu proba de analizat şi în plus, reactivul de vizualizare să fie preparat cu cel mult 1/2 oră înainte de utilizare. Metoda este relativ simplă, necesitînd un minimum de aparatură, iar durata unei analize nu depăşeşte 3 ore.

Bibliografie

1. Kubias, J. Coll. Czech. Chem. Commun., **23**, 1958, p. 2012.
2. Brydia L. E. şi Persinger, L., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1318.
3. Komisarov, P. F., Kondakova L. V. şi Vyakhirev, D. A., Gazov. Khr., **4**, 1966, p. 84.
4. Hamilton, P. B., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 2055.
5. Shimomura, K., Hsu T.-H şi Walton, H. F., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 501.
6. Frank, J., Hajkova, M., Coll. Czech. Chem. Commun,. **24**, 1959, p. 4403.
7. Boreczky, J., Mikrochim Acta, 1966, p. 279.
8. Mistryukov, E. A., Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 1961, p. 2071.
9. Liteanu, C., şi Naşcu, H., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1941.
10. Heathcote, J. G., J. Chromatog,. **78**, 1973, ,p. 181.
11. Heathcote, J. G., Washington R. J., şi Keogh, B. J., J. Chromatog., **92**, 1974, p. 355.
12. Frijns, J.M.G.J., Pharm. Weekblad, **106**, 1971, p. 9.
13. Rouser, G., J. Chromatog. Sci., **11**, 1973, p. 60.

sinteze de inginerie chimică

Metode rapide de calcul în fracționarea amestecurilor multicomponente. III*

Deși dau o soluționare aproximativă problemelor de separare multicomponent, metodele rapide („short-cut methodes" în engleză și „méthodes abrégées" în franceză) continuă să fie folosite cu succes și în prezent, cînd se dispune de calculatoare electronice capabile de o soluționare riguroasă.

Datele de echilibru lichid-vapori și de entalpie, disponibile pentru unele sisteme, nu sînt suficient de exacte ca să justifice folosirea metodelor riguroase. De asemenea, în cazul unor studii care necesită diferite variante de proiectare, în scopul alegerii soluției sau variantei optime, un număr mare din cazuri poate fi rezolvat rapid cu aceste metode urmînd ca soluția optimă finală să se stabilească exact pe calculator cu ajutorul metodelor riguroase. Acest procedeu economisește timpul de lucru al calculatorului care este deosebit de prețios, știut fiind faptul că timpul cerut de o metodă riguroasă este de obicei de zece sau mai multe ori mai mare decît cel cerut de metodele rapide. Dacă inginerul nu dispune de un calculator, el trebuie să apeleze la metodele rapide, deoarece timpul cerut de soluționarea manuală a metodelor riguroase de calcul este prohibitivă. În plus, datele recent publicate în literatură [13] arată că în cele mai multe cazuri de separare a amestecurilor ideale sau neideale dar cu comportare regulată, metodele rapide dau rezultate satisfăcătoare, mai ales atunci cînd volatilitățile relative variază puțin de-a lungul coloanei. Metodele rapide se utilizează, de asemenea, în activitatea de conducere a coloanelor de fracționare cu calculatoare de proces [5]. În astfel de cazuri, la anumite momente, sînt necesare estimări rapide ale rației de reflux, care nu pot fi efectuate prin algoritme riguroase, întrucît cer un timp mare de calcul și, ca urmare, operarea coloanei nu se mai poate face „în timp real". În plus, folosirea algoritmelor riguroase este nejustificată și datorită faptului că nivelul ridicat de precizie al acestora este în mare parte diminuat de erorile de măsură ale aparatelor de automatizare.

Cele mai multe dintre metodele rapide folosesc în calculul separării, valori medii ale constantelor de echilibru, volatilităților relative, fluxurilor molare etc. De aceea, în ceea ce privește obținerea unor rezultate cît mai bune, inginerul trebuie să exerseze mult pentru a putea decide corect în ceea ce privește, selectarea mediilor semnificative. În continuare sînt prezentate trei dintre cele mai cunoscute metode rapide, și anume: metoda Brown-Martin [1], metoda Gilliland [6] și metoda Erbar-Maddox [3].

1. Metoda Brown-Martin [1]

Această metodă corelează, prin graficul din figura 1, numărul total de talere teoretice necesare separării cu numărul minim și cu raportul fluxurilor molare de vapori și lichid din cele două secții ale coloanei, în condițiile refluxului minim și ale celui operativ.

Folosirea acestui grafic necesită cunoașterea următoarelor valori:

$\left(\frac{V}{L}\right)_r, \left(\frac{L}{V}\right)_s$ — raportul fluxurilor molare în secțiile de rectificare și stripare;

L_r, L_s — kmolii de lichid (reflux) în secțiile de rectificare și stripare ($L_r = RP$ iar $L_s = L_r + qF$);

V_r, V_s — kmolii de vapori în secțiile de rectificare și stripare ($V_r = R(P+1)$ iar $V_s = V_r - (1-q)F$);

N_{min} — numărul minim de talere calculat cu relația Fenske [4];

R_{min} — rația minimă de reflux calculată cu metoda Underwood.

Calculul cu această metodă se poate efectua în două variante:

În prima, se fixează un reflux operativ mai mare decît refluxul minim și se calculează abscisa graficului 1. Apoi se citește din curba corespunzătoare lui N_{min}, din același grafic, raportul N/N_{min}, din care rezultă N.

În cea de-a doua, se fixează numărul oprativ de talere mai mare decît numărul minim, se calculează raportul N/N_{min}, iar din curba corespunzătoare lui N_{min} se citește abscisa graficului, din care rezultă refluxul operativ.

2. Metoda Gilliland [6]

Aceasta reprezintă cea mai cunoscută și mai aplicată metodă rapidă de calcul al fracționării. Ea corelează parametrii minimi R_{min} și N_{min} cu cei de operare R și N pentru o separare dată. Această corelare este prezentată grafic în figurile 2 și 3, unde raportul $(N-N_{min})/(N+1)$ de pe ordonată (y) este exprimat în funcție de raportul $(R-R_{min})/(R+1)$ de pe abscisă (x) și în nomograma 7 [13]. Această corelare a fost întocmită de Gilliland pe baza a 37 perechi de valori originale y, x rezultate din analiza a opt sisteme diferite care acopereau un domeniu larg al condițiilor de lucru, și anume:

— separări de sisteme cu 2 pînă la 11 componenți;
— condiții de alimentare de la lichid rece pînă la vapori;
— presiuni de operare între 45 atm. și vid;
— volatilități relative ale componenților cheie între 1,2 și 4,05;

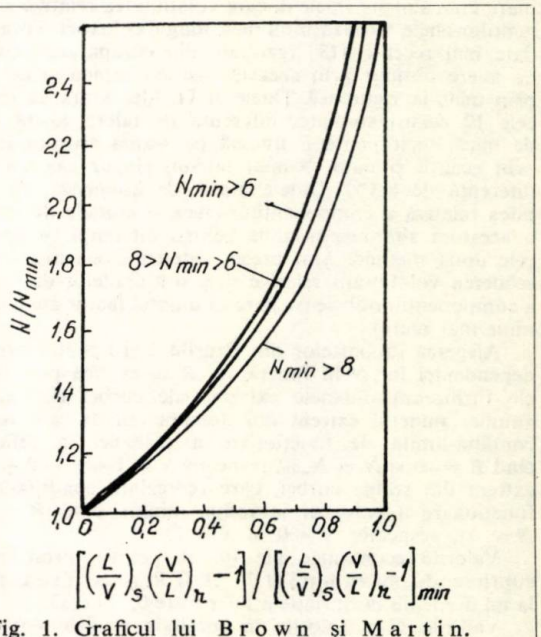


Fig. 1. Graficul lui Brown și Martin.

* Nota II a apărut în Revista de chimie nr. 10, 1976, p. 908.

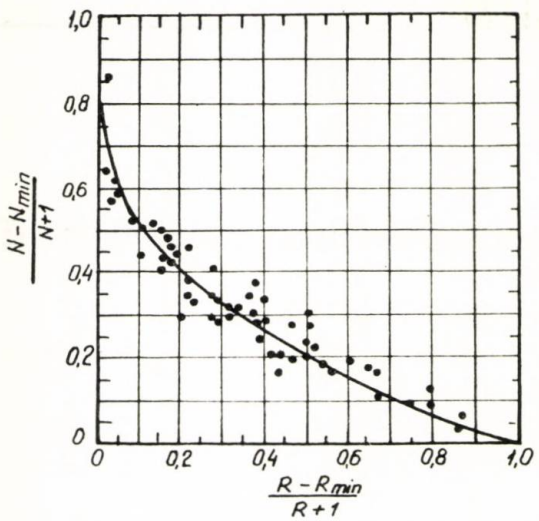


Fig. 2. Graficul lui Gilliland în coordonate rectangulare.

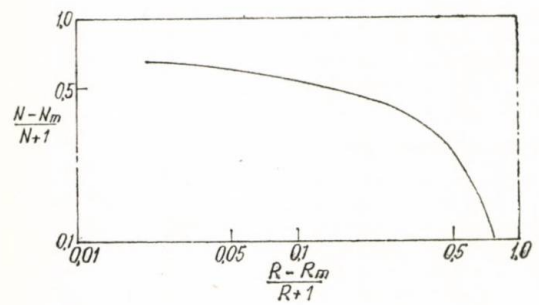


Fig. 3. Graficul lui Gilliland în coordonate logaritmice.

— raţii minime de reflux de la 0,5 la 7;
— număr minim de talere de la 1,4 la 42.

Pentru toate aceste cazuri, graficul lui Gilliland dă rezultate bune, eroarea maximă fiind de 7% faţă de N. Este posibil însă ca la alte sisteme sau în alte condiţii erorile să fie mai mari, cum sînt sistemele în care volatilitatea relativă a componenţilor-cheie variază mult de-a lungul coloanei. Totuşi, unele date mai recente [13] rezultate din compararea numărului de talere obţinut prin această metodă rapidă şi cel obţinut prin metoda riguroasă Thiele şi Geddes arată că în 11 din cele 12 cazuri studiate, diferenţa de talere găsită este aşa de mică, încît poate fi trecută pe seama erorilor introduse prin ecuaţii şi date. Numai într-un singur caz s-a găsit o diferenţă de 8,3%. Datele arată, de asemenea, că volatilitatea relativă a componenţilor-cheie şi gradele de recuperare a acestora sînt responsabile pentru diferenţa ce apare prin cele două metode. Mai precis, diferenţa (eroarea) creşte cu scăderea volatilităţii relative $\alpha_{u/g}$ şi a gradelor de recuperare a componenţilor-cheie (se pare că ultimul factor are o influenţă mult mai mare).

Alegerea rapoartelor din figurile 2 şi 3 pentru exprimarea dependenţei lui N în funcţie de R se explică prin faptul că ele furnizează punctele extreme ale curbei de variaţie, şi anume: punctul extrem din dreapta curbei care reprezintă condiţia-limită de funcţionare a coloanei la reflux total cînd $R = \infty$ şi $N = N_{min}$, respectiv $x = 1$ şi $y = 0$ şi punctul extrem din stînga curbei, care reprezintă condiţia-limită de funcţionare a coloanei la reflux minim, cînd $R = R_{min}$ şi $N = \infty$, respectiv $x = 0$ şi $y = 1$.

Valorile economice ale lui R pentru proiectare sînt cuprinse, de obicei, între (1,2. . .1,5) R_{min}, ceea ce corespunde la un domeniu de variaţie a lui x între 0,1 şi 0,33.

Valorile N_{min} folosite în corelaţia grafică s-au calculat cu relaţia Fenske, iar valorile R_{min}, cu ecuaţia Gilliland [6]. Efectul exact al folosirii refluxului minim calculat prin metoda Underwood nu este cunoscut, dar se pare că este neînsemnat.

Cînd se urmăreşte folosirea corelaţiei lui Gilliland în aplicaţii pe calculator, este convenabil să se exprime această corelaţie printr-o ecuaţie matematică suficient de exactă. O astfel de ecuaţie a fost stabilită de Liddle [8] prin analiza de regresie a celor 37 de perechi de valori din tabelul 1:

$$y = a + bx + c/x, \qquad (1)$$

unde y reprezintă raportul $(N-N_{min})/(N+1)$, iar x — raportul $(R - R_{min})/(R + 1)$. Pentru constantele a, b şi c s-au găsit următoarele valori: $a = 0{,}545827$; $b = -0{,}591422$; $c = 0{,}002743$.

Pe întregul domeniu de date, curba descrisă prin ecuaţia (1) dă o concordanţă bună. Din nefericire, ea nu trece prin valorile teoretice extreme $x = 0$, $y = 1$, respectiv $x = 1$, $y = 0$. Astfel, atunci cînd $y = 1$, $x = 0{,}00993$, iar cînd $y = 0$, $x = 0{,}927904$. De aceea, pentru domeniile apropiate de cele două extreme ale curbei, autorul asimilează curba prin două drepte. În acest caz, descrierea matematică completă a curbei lui Gilliland se face prin ecuaţia (1) cînd $0{,}01 < x < 0{,}90$ şi prin ecuaţiile:

$$y = 1{,}0 - 18{,}5715\,x, \text{ cînd } 0 \leqslant x \leqslant 0{,}01 \qquad (2)$$

şi:

$$y = 0{,}16595 - 0{,}16595\,x, \text{ cînd } 0{,}90 \leqslant x \leqslant 1{,}0, \qquad (3)$$

deşi în practica curentă de proiectare domeniul acestor ecuaţii este mai rar întîlnit.

În figura 4 este prezentată, comparativ, curba originală a lui Gilliland şi curba descrisă de ecuaţiile (1)—(3), iar în tabelul 1, o comparaţie a valorilor x cu valorile y rezultate din ecuaţia (1), dintr-un program comercial de calcul (*a*) şi din corelaţia originală a lui Gilliland (*b*). Din tabel reiese că ecuaţia (1) reprezintă destul de bine datele, în timp ce valorile extrapolate luate din programul menţionat duc la erori serioase tocmai în domeniul valorilor mici ale lui x, unde pentru prezicerea lui N este nevoie de mare exactitate.

Ecuaţii similare pentru descrierea matematică a curbei lui Gilliland au fost propuse şi de van Winkle şi Todd [13], Molokanov şi colaboratorii [9], Platonov şi Bergo [10], Hohmann şi Lockhart [7] şi Eduljee [2]. van Winkle şi Todd au împărţit curba în două domenii, pe care le-au descris prin două ecuaţii distincte:

— pentru $0{,}0078 < x < 0{,}125$,

$$y = 0{,}5039 - 0{,}5968\,x - 0{,}0908\,\lg x^2; \qquad (4)$$

— pentru $0{,}125 < x \leqslant 1{,}0$;

$$y = 0{,}6257 - 0{,}9868x + 0{,}5160x^2 - 0{,}1738x^2, \qquad (5)$$

în timp ce Hohmann şi Lockhart [7] au descris întreaga curbă printr-o singură ecuaţie ca şi Liddle:

$$y = \frac{0{,}65 - 0{,}50\,x}{1{,}0 + 1{,}25\,x}. \qquad (6)$$

Dezavantajul acestei ecuaţii constă în aceea că în zonele extreme ale curbei dă o concordanţă nesatisfăcătoare, iar curba descrisă de ea nu trece prin valorile teoretice extreme $x = 0$, $y = 1$ respectiv $x = 1$, $y = 0$. Astfel, atunci cînd $x = 0$, $y = 0{,}65$ iar cînd $x = 1$, $y = 0{,}067$.

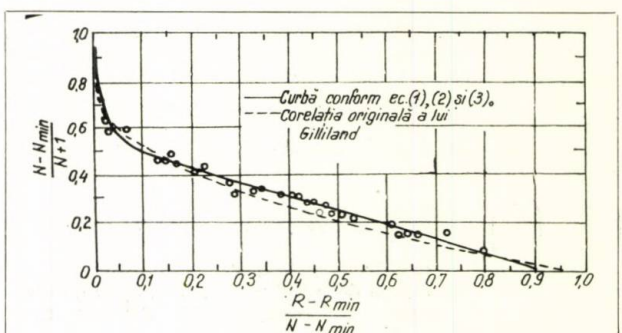


Fig. 4. Comparaţie între datele rezultate din ecuaţiile (1), (2), (3), şi curba originală a lui Gilliland.

Tabelul 1

COMPARAREA VALORILOR x CORESPUNZĂTOARE VALORILOR y REZULTATE DIN ECUAȚIA 1, DINTR-UN PROGRAM COMERCIAL DE CALCUL (a) ȘI DIN CORELAȚIA ORIGINALĂ A LUI GILLILAND (b).

x	y (ec. 1)	y (a)	y (b)
0,01	0,814285	0,953*	0,720
0,02	0,671185	0,906*	0,680
0,03	0,619542	0,860*	0,665
0,04	0,590763	0,813*	0,640
0,05	0,571130	0,766*	0,625
0,06	0,556071	0,719*	0,600
0,07	0,543624	0,672*	0,580
0,08	0,532810	0,626*	0,570
0,09	0,523085	0,579*	0,555
0,10	0,514122	0,532	0,540
0,20	0,441261	0,445	0,430
0,30	0,377546	0,376	0,345
0,40	0,316117	0,320	0,275
0,50	0,255603	0,255	0,215
0,60	0,195546	0,200	0,163
0,70	0,135751	0,141	0,120
0,80	0,076119	0,080	0,075
0,90	0,016595	0,041	0,035

* Valori interpolate cu ecuația $y = 1{,}0 - 4{,}68x$

M o l o k a n o v și colaboratorii [9] au descris întregul domeniu al curbei $(0 \leqslant (x, y) \leqslant 1)$ tot printr-o ecuație unică mult mai exactă dar mai complicată:

$$y = 1 - \exp\left(-\frac{1 + 54{,}4\ x}{11 + 117{,}2\ x} \cdot \frac{x - 1}{\sqrt{x}}\right). \qquad (7)$$

O ecuație la fel de exactă, dar mult mai simplă, a fost propusă recent de E d u l j e e [2]:

$$y = 0{,}75 - 0{,}75\ x^{0{,}5668} = 0{,}75\,(1 - x^{0{,}5668}) \qquad (8)$$

În figura 5 sînt prezentate, comparativ, datele rezultate din ecuațiile (1), (2), (4) și (7), datele din programul comercial (tabelul 2) și datele lui P l a t o n o v, pe domeniul x, cuprins între 0 și 0,05. Din această figură rezultă că, în acest domeniu, ecuația (7) dă cele mai bune rezultate. Reprezentările grafice ale datelor comparative și pentru alte domenii arată că această ecuație dă rezultate mai bune decît cele obținute din ecuațiile lui Liddle în domeniul $x \geqslant 0{,}80$ și decît cele rezultate din programul comercial și din relațiile (4) și (5) în domeniile $x < 0{,}1$, respectiv $0{,}0078 < x \leqslant 1{,}0$.

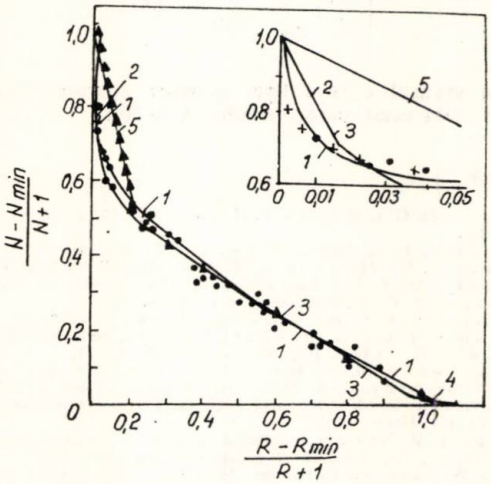


Fig. 5. Comparații între datele $y - x$ rezultate din diferite corelații:

1 — curbă dată de ecuația (7); *2 — 4* — curbă dată de ec. (1) — (3); *5* — curbă conform programului comercial; x — puncte din lucrarea lui P l a t o n o v; ● — puncte din corelația originală a lui G i l l i l a n d; ▲ — puncte conform programului original.

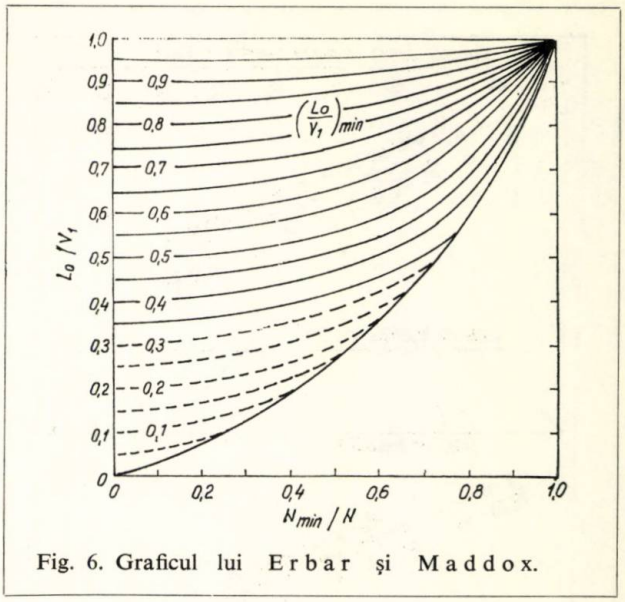


Fig. 6. Graficul lui E r b a r și M a d d o x.

Calculul numărului de talere N sau al rației de reflux R prin metoda Gilliland decurge în felul următor:

1. Se calculează parametrii minimi N_{min} și R_{min} cu relația Fenske, respectiv cu metoda Underwood.

2. Se fixează valori arbitrare pentru $R > R_{min}$ sau pentru $N > N_{min}$.

3. În funcție de valorile R și N fixate la punctul 2 se calculează rapoartele $x = (R - R_{min})/(R + 1)$ sau $y = (N - N_{min})/(N + 1)$.

4. Pentru x cunoscut (fixat) se citește y din graficul lui Gilliland sau se calculează cu una dintre ecuațiile (1)—(8), din care rezultă necunoscuta N; dacă y este cunoscut (fixat), atunci se citește sau se calculează x, din care rezultă necunoscuta R.

3. Metoda Erbar și Maddox

O încercare de îmbunătățire a corelației lui Gilliland a fost făcută de E r b a r și M a d d o x. [3] Corelația lor grafică este dată în figura 6. În această reprezentare, autorii au ales ca ordonată raportul fluxurilor molare interne L/V care, în cazul refluxului la punct de fierbere, corespunde raportului de la vîrful coloanei L_0/V_1, iar în cazul refluxului rece, cu raportul de sub primul taler, L_1/V_2. Ca abscisă s-a ales raportul N_{min}/N, curbele din interiorul graficului fiind specifice anumitor rapoarte ale fluxurilor molare interne în condițiile refluxului minim, $(L/V)_{min}$.

Această corelație marchează, pentru datele folosite de autori, o îmbunătățire față de cealaltă corelație, eroarea absolută fiind de 4,4% cînd se folosește rația minimă a lui Underwood, și mai mică cînd se folosește rația minimă a autorilor. Această metodă, asemenea celorlalte metode, corelează numărul de talere din întreaga coloană cu rația de reflux de la vîrful acesteia. În realitate, însă, rația de reflux de la vîrf nu are întotdeauna același efect asupra talerelor din stripare și din rectificare. Ca urmare, aceste corelații ar trebui să fie separate pentru fiecare secție a coloanei.

Corelația grafică din figura 6 este valabilă în cazul alimentării la punctul de fierbere. Cînd alimentarea este parțial sau total vaporizată, fluxul de vapori de la vîrful coloanei V_{1n} se calculează cu relația (9) în funcție de fluxul de vapori V_1 de la vîrful coloanei ce corespunde unei condiții termice cunoscute a alimentării (de exemplu la punctul de fierbere):

$$V_{1n} = V_1 + \frac{B(H_{fn} - h_f)}{\left[\dfrac{Qc}{P(1 + R)}\right]} \qquad (9)$$

unde:

H_{fn} reprezintă entalpia alimentării în cazul vaporizării parțiale sau totale;

h_f — entalpia alimentării la punct de fierbere;

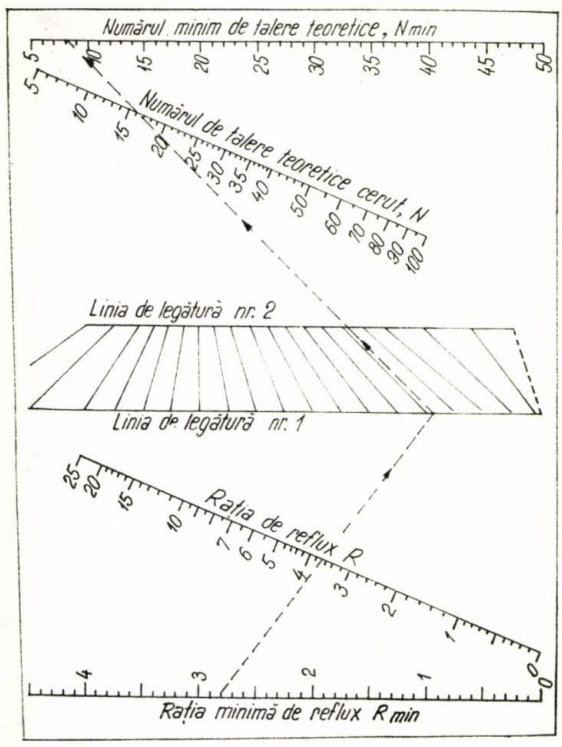


Fig. 7. Nomogramă pentru corelarea numărului de talere N cu raţia de reflux R pe baza datelor lui Gilliland [14].

Q_c — sarcina condensatorului în condiţiile alimentării la punct de fierbere;

n — indice care se referă la condiţiile alimentării parţial sau total vaporizate;

B, P — debitul produsului de bază respectiv de vîrf.

Astfel, ecuaţia (9) poate fi folosită la corectarea, pentru alte condiţii de alimentare, a datelor de operare corespunzătoare alimentării la punct de fierbere, pentru folosirea lor în corelaţia grafică din figura 6.

Exemplu. Să se calculeze, prin cele trei metode rapide, numărul de talere teoretice necesare separării propanului (cheie uşor) de *i*-butan (cheie greu) conform specificaţiilor din tabelul 2.

Tabelul 2

Compus	Alimentare, F		Produs de vîrf, P		Produs de bază, B		$\alpha_{i/g}$
	kmoli/h	x_{fi}	kmoli/h	x_{pi}	kmoli/h	x_{bi}	
C_2	30	0,30	30,0	0,600	0	0	4,0
C_3	20	0,20	19,6	0,392	0,4	0,008	1,8
i-C_4	15	0,15	0,4	0,008	14,6	0,292	1,0
n-C_4	35	0,35	0	0	35,0	0,700	0,8
	100		50,0	1,000	50,0	1,000	

1. Se calculează R_{min} prin metoda Underwood; rezultă $R_{min} = 1,2$

2. Se calculează numărul minim de talere teoretice, N_{min}, cu relaţia lui Fenske [4]:

$$N_{\min} = \frac{\lg \frac{x_{pC_3}}{x_{piC_4}} - \lg \frac{x_{bC_3}}{x_{biC_4}}}{\lg \alpha_{C_3/i-C_4}} =$$

$$= \frac{\lg \frac{0,392}{0,008} - \lg \frac{0,008}{0,292}}{\lg 1,8} = 12,7$$

3. Se calculează prin metoda Brown-Martin numărul de talere teoretice necesar separării în cazul folosirii unei raţii reale de reflux R egală cu 1,5 $R_{\min}$, adică $R = 1,8$, alimentarea considerînd-o la punctul de fierbere ($q = 1$). În acest scop se calculează:

$$L_r = 1,8 \cdot 50 = 90;$$

$$V_r = 90 + 50 = 140;$$

$$L_s = 90 + 100 = 190;$$

$$V_s = V_r = 140;$$

$$L_{r,\min} = 1,2 \cdot 50 = 60;$$

$$V_{r,\min} = 60 + 50 = 110;$$

$$L_{s,\min} = 60 + 100 = 160;$$

$$V_{s,\min} = V_{r,\min} = 110;$$

$$\frac{\left(\frac{L}{V}\right)_s \left(\frac{V}{L}\right)_r - 1}{\left[\left(\frac{L}{V}\right)_s \left(\frac{V}{L}\right)_r - 1\right]_{\min}} = \frac{\left(\frac{190}{140}\right)\left(\frac{140}{90}\right) - 1}{\left(\frac{160}{110}\right)\left(\frac{110}{60}\right) - 1} = 0,664.$$

Din graficul 1, la valoarea abscisei egală cu 0,644, se citeşte valoarea ordonatei corespunzătoare curbei cu $N_{\min} > 8$. Rezultă $N/N_{\min} = 1,61$, respectiv $N = 1,61 \cdot 12,7 = 20,4$.

4. Se calculează numărul de talere teoretice prin metoda Gilliland.

În acest scop se calculează valoarea abscisei:

$$\frac{R - R_{\min}}{R + 1} = \frac{1,8 - 1,2}{1,8 + 1} = 0,214,$$

iar din graficul 3 se citeşte valoarea ordonatei $(N - N_{\min})/(N + 1)$ egală cu 0,44. Din acest raport rezultă $N = 23,4$.

5. Prin metoda Erbar — Maddox.

Se calculează:

$$\left(\frac{L_0}{V_1}\right) = \frac{90}{140} = 0,643$$

şi:

$$\left(\frac{L_0}{V_1}\right)_{\min} = \frac{60}{110} = 0,545$$

Din graficul 6 se citeşte valoarea abscisei $N_{\min}/N = 0,63$. Din acest raport rezultă $N = 20,2$.

Bibliografie

1. Brown, G. G. şi Martin, Z. H. Trans. A. I. Ch. E. 38, nr. 5, 1939, cit. 11.
2. Eduljee, H. E. Hydroc. Proces., 9, 1975, p. 120.
3. Erbar, H. J. şi Maddox, R. N. Petrol. Ref. 40, nr. 5, 1961, p. 183.
4. Fenske, M. R. Ind. Eng. Chem. 24, 1932, p. 482, cit. 11.
5. Gimpel, F. Chem. Ing. Techn. 41, 1969, p. 533.
6. Gilliland, E. R. Ind. Eng. Chem. 32, 1940, p. 1220, cit. 11.
7. Hohmann, E. C. şi Lockhart, F. J. Chem. Tech., 2, 1972, p. 614.
8. Liddle, C. J. Chem. Eng. 10, nr. 21, 1968, p. 137.
9. Molokanov, Iu. K., Korablina, T. P., Mazurina, N. I. şi Nichiforov, G. A., Him. i. tehnol. topliv i masel, 2, 1971, p. 36.
10. Platonov, V. M. şi Bergo, B. G. Razdelenie mnogocomponentnih smesei, Izd. Himia, 1965.
11. Robu, I. V. Procese şi aparate de separare în industria petrolului şi petrochimie, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
12. Van Winkle, M. Distillation, Mc Graw — Hill, New York, 1967.
13. VanWinkle, M. şi Todd, G. W. Chem. Eng. 9, nr. 20, 1971, p. 1936.
14. * * * Hydroc. Proc. Petrol. Ref., 47, nr. 5, 1968, p. 170.

C. STRĂTULĂ

Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti
Facultatea de tehnologie şi chimizare a ţiţeiului şi gazelor
Catedra de inginerie chimică

▲ ▲ ▲ ▲

• conjunctură economică

Tendințe în producția de cauciuc sintetic

Institutul internațional al producătorilor de cauciuc sintetic estimează că în anul 1976 se va îmbunătăți sensibil consumul de cauciuc sintetic, în comparație cu anul 1975. Pe ansamblul țărilor capitaliste, consumul pe anul 1976 se estimează că va atinge 5,46 mil. t față de 4,87 mil. t în anul 1975, ceea ce reprezintă o creștere de 12,1%. În aceeași perioadă și în aceleași țări consumul de cauciuc va spori de la 2,6 la 2,7 mil. t.

Dintre toate sorturile de cauciuc sintetic, cauciucul butadienstirenic ocupă ponderea cea mai mare, consumul acestuia în țările capitaliste crescînd de la 3 mil. t în 1975 la 3,42 mil. t. în 1976. Locul al doilea îl ocupă cauciucul polibutadienic, al cărui consum, în aceleași țări, va spori de la 678 000 t în 1975 la 739 000 t în 1976, iar locul al treilea, cauciucul, butilic al cărui consum, în aceleași condiții, va spori de la 311 000 t la 337 000 t. În perspectivă, din studiile Institutului internațional al producătorilor de cauciuc sintetic rezultă că consumul mondial total de cauciuc (cu excepția țărilor socialiste) va spori de la 8,16 mil. t. în 1976 (din care 69,1%, reprezintă cauciucurile sintetice) la 10,54 mil. t. în anul 1981. Dinamica consumului mondial de cauciucuri sintetice (cu excepția țărilor socialiste), precum și producția pe anul 1975 (în mii t.) sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

	Producție	Consum		
	1975	1975	1981	1986
Cauciuc butadienstirenic	2615	3056	4407	5465
Cauciuc polibutadienic	666	678	1013	1256
Cauciuc poliizoprenic	185	196	378	484
Cauciuc etilenpropilenic	155	163	306	403
Cauciuc policloroprenic	291	248	346	427
Cauciuc butilic	257	311	417	512
Cauciuc nitrilic	133	138	206	258
Alte sorturi	63	83	143	200
Total cauciuc sintetic		4873	7215	9004
% cauciuc sintetic		66,5	68,5	69,1

Tendințe în producția de îngrășăminte fosfatice

Dintr-un studiu efectuat de un grup de specialiști din Anglia cu privire la dinamica producției și consumului de îngrășăminte fosfatice pe plan mondial se poate trage concluzia că pînă în anul 1980 va exista un excedent de capacitate neutilizată în producția acestor îngrășăminte. La nivelul anului 1979, se estimează că pe plan mondial consumul de P_2O_5 va atinge 17,5 mil. t, față de o capacitate instalată de 22 mil. t.

Dintre țări, se apreciază că S.U.A. vor deține cel mai mare excedent, pe care îl va oferi la export. De asemenea, se apreciază că vor fi mărite disponibilitățile pentru export și în Maroc, Africa de Sud și în unele țări vest-europene.

Pe de altă parte, se subliniază faptul că unele țări în prezent mari importatoare de îngrășăminte fosfatice își vor reduce volumul importului în anii viitori, ca urmare a punerii în funcțiune a unor uzine proprii de îngrășăminte. În această situație se află R. P. Chineză, India și altele.

În tabelul 1 se indică balanța de îngrășăminte fosfatice în mii t P_2O_5 în anii 1974 și previziuni pentru 1979, pe zone geografice.

Tabelul 1

	1974	1979
Europa de vest	+10	+659
Europa de est	−16	0
America de Nord	+1293	+2494
Oceania	−4	−4
America Latină	−564	−794
Africa de nord-vest	+378	+1296
Orientul Apropiat	−154	−33
Restul Africii	−29	+187
Asia de sud	−308	−50
Asia de sud-est	−364	−238
Țări socialiste din Asia	−19	0
Total excedent	+323	+3516

Din examinarea acestor date rezultă o creștere a consumului în țările Americii Latine, creștere determinată de consumul din Brazilia, care se întrevede că se va dubla în perioada 1974−1979.

În ceea ce privește producția de roci fosfatice, se prevede că aceasta va evolua pe plan mondial de la 106,9 mil. t în 1975 la 170,9 mil. t în 1979, ceea ce reprezintă o mărire de 57%, respectiv 64,0 mil. t. Această creștere va fi realizată, în principal, de Uniunea Sovietică (cu o creștere de 13,9 mil. t, care reprezintă 57%), S.U.A. (cu o creștere de 14,9 mil. t, care reprezintă 34%) și Africa de nord-vest (cu o creștere de 16,9 mil. t, care reprezintă 38%).

În tabelul 2 se dau date privind previziunile ce se fac asupra producției de roci fosfatice pînă în anul 1980 (în mii t.).

Tabelul 2

	1975	1977	1980
Europa de vest	75	200	240
Europa de est	24120	27500	38000
America de Nord	44261,2	53969	59139
America Latină	854,5	1236	2920
Africa de nord-vest	20417,5	31550	37300
Orientul Apropiat	3468,9	6950	11505
Restul Africii	4898,4	7673	7933
Asia de sud	319	775	850
Țări socialiste din Asia	5000	6000	7500
Oceania	3558,2	5640	5500
Total	106992	141493	170 937

Se menționează faptul că aceste previziuni sînt mai mici decît cele făcute cu un an în urmă, ca urmare a situației conjuncturale nou create. De exemplu, pentru America de Nord estimările pentru anul 1979 erau cu 3,5 mil. t mai mari, iar pentru Africa de nord-vest cu 6,1 mil. t mai mari.

Aceste modificări de la un an la altul demonstrează cît de flexibile sînt prognozele în domeniul exploatării zăcămintelor de fosfați. Dat fiind faptul că volumul consumului total de fosfați este determinat în prezent de corelația dintre prețul acestora și prețul cerealelor, este de așteptat ca în funcție de condițiile meteorologice și de volumul mondial al producției de cereale, acest necesar să crească, totuși, în anii care urmează.

Aspecte economice privind fabricația caprolactamei

În fabricația caprolactamei, alegerea materiei prime (între ciclohexan și toluen) și, în mod inerent, a procedeului este determinată de costul acestora. Fluctuațiile de prețuri foarte mari care au avut loc în ultimii ani fac foarte dificilă o prognoză asupra prețurilor acestora în viitor, așa încît o analiză care să permită alegerea variantei celei mai economice și care să prezinte certitudine pentru o perioadă de timp mai îndelungată nu se poate face.
În afară de toluen și ciclohexan, o altă materie primă utilizată la fabricarea caprolactamei este fenolul. Prețul acestuia a urcat spectaculos în cursul anului 1974 și chiar și în prezent are un nivel necorelat cu cel al benzenului, din care se fabrică. În contrast cu fenolul, ciclohexanul are un preț strîns corelat cu cel al benzenului. Această situație a dus la o diferență de preț între fenol și ciclohexan de 900 mărci/t pe piața vest-germană, la mijlocul anului 1974, diferență ce s-a redus la 300 mărci/t în al doilea semestru al anului 1975.
Ținînd seamă de faptul că investiția specifică pe tona de caprolactamă este cu 5—7% mai mică dacă se folosește fenolul în locul ciclohexanului, o analiză mai aprofundată a dus la concluzia că la o diferență de preț de 300 mărci/t între fenol și ciclohexan, costul tonei de caprolactamă devine comparabil, așa încît în cazul în care există disponibilități de fenol este posibilă utilizarea lui în fabricația caprolactamei.
În procedeul de fabricare a caprolactamei din ciclohexan, prețul acestuia și al amoniacului au o pondere importantă în prețul caprolactamei. În ceea ce privește prețul ciclohexanului, acesta a variat destul de corelat cu acela al benzenului, și cu toate fluctuațiile care au apărut la prețurile acestor produse din anul 1972 și pînă în prezent, diferența dintre ele a fluctuat în limite destul de restrînse, între 85 și 150 mărci/t. Evoluția prețului ciclohexanului este, deci, strîns corelată cu cea a benzenului, al cărui nivel de preț este în mai mică măsură condiționat de tehnologia de obținere, decît de balanța producție-consum.
În ceea ce privește prețul amoniacului, acesta variază în principal în funcție de balanța de producție-consum de îngrășăminte cu azot, situație în care se găsește și sulfatul de amoniu, rezultat ca subprodus.
Toluenul, a cărui principală utilizare directă este introducerea în benzine, iar pe linie petrochimică, folosirea ca materie primă pentru benzen, are un nivel de preț mult mai stabil decît benzenul.
Pornind de la ciclohexan, consumurile specifice de materii prime și utilități pentru o tonă de caprolactamă și 1,6 t sulfat de amoniu, care rezultă ca produs secundar, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 60 000 t/an caprolactamă (procedeul stamicarbon) sînt următoarele:

— ciclohexan	1,06 t
— amoniac lichid	0,32 t
— amoniac soluție	0,485 t
— acid sulfuric oleum	1,36 t
— hidrogen	0,092 t
— hidroxid de sodiu	0,10 t
— abur de 31 ata	6,22 t
— abur de 13 ata	3,31 t
— abur de 4 ata	3,3195 t
— energie electrică	485 wh
— apă tehnologică	3,28 m^3
— apă dedurizată	2,42 m^3
— combustibil	0,19 mil. kcal
— apă de răcire	1590 m^3
— frigorii	0,035 mil. kcal

Investiția este estimată, la limita bateriei, în prețuri valabile, în primul semestru al anului 1976, la 45,3 mil. dolari. Manopera este prevăzută pe patru schimburi, cu zece operatori pe schimb.
Compania italiană Snia a început experimentarea într-o instalație-pilot a unui procedeu din care nu rezultă sulfat de amoniu.

Aspecte și tendințe în producția de pesticide

Creșterea prețurilor pe piețele țărilor capitaliste a influențat în sens negativ, în anii 1974 și 1975, producția de pesticide. În prezent, se consideră că situația aproape s-a normalizat, ceea ce a permis ca în multe țări cu o industrie de pesticide dezvoltată să se facă o analiză amănunțită a acestei ramuri industriale și prognoze de perspectivă.
Pe plan mondial, se apreciază că în perioada 1976—1980 și poate chiar pînă în anul 1985 producția de pesticide va crește cu cel puțin 5% anual, indicele de creștere a prețurilor se va diminua și stocurile actuale vor scădea și se vor construi chiar noi capacități de producție.
În S.U.A., conform prevederilor Serviciului de cercetări economice al Departamentului agriculturii, creșterile de capacitate de producție vor atinge, în perioada 1975—1976, 19% pentru erbicide și 12% pentru insecticide. Pentru anul 1976 se întrevede o creștere a capacităților de producție cu 7%, atît pentru erbicide, cît și pentru insecticide. Din producția totală de pesticide exprimată valoric, 62% reprezintă erbicidele, 32% insecticidele și 6% fungicidele, situație care, comparată cu structura producției de pesticide de acum 10 ani (44,1% erbicide, 46,8% insecticide și 9,1% fungicide), relevă o creștere substanțială a ponderii erbicidelor.
Deși, se apreciază că în următorul deceniu, pe plan mondial, ponderea pesticidelor obținute prin sinteză se va menține, trebuie subliniată tendința de creștere a utilizării și a altor grupe mai noi de pesticide, cum ar fi feromonii, unele microorganisme, agenți fizici etc., menite să producă efecte cît mai reduse asupra mediului înconjurător.
În general, se prevede că în viitor în agricultura modernă se vor aplica sisteme mixte, cum ar fi, de pildă, atractanții sexuali, care vor concentra o populație de insecte într-o zonă foarte restrînsă și cantități sensibil reduse de insecticide care să le distrugă în masă.
Recent, compania Zoecon a primit acordul Agenției pentru protecția mediului înconjurător de a folosi un atractant sexual în combaterea unor anumite specii de insecte. Noul produs, izopropil-11-metoxi — 3,7,11-trimetildodecan — 2,4-dienat, s-a lansat pe piață sub denumirea de Atoxid SR-10 și, conform brevetelor S.U.A., 3818047 și 3865874 este produs pe un suport polimeric sub formă de sfere cu un diametru de un micron. Așezarea produsului activ pe polimer are drept scop realizarea unui produs cu solubilizare și răspîndire lentă. Suspensiile în apă ale noului produs nu s-au dovedit toxice pentru culturile de cereale.
Compania nord-americană Stauffer Chemical experimentează în prezent un hormon juvenil R 20458 care, aplicat la insectele tinere în stadiul de metamorfoză, blochează funcțiile normale ale unei insecte adulte, așa încît un astfel de hormon poate fi folosit și ca larvicid. Compania Thompson-Hayward a primit recent acordul Agenției pentru protecția mediului înconjurător de a experimenta hormonul TH 6040, care inhibă formarea chitinei la insecte.
Noile produse și metodele de aplicare preconizate au stîrnit un foarte mare interes atît pe plan științific, cît și pe plan aplicativ, economic. Chiar dacă feromonii sînt, în prezent, în majoritatea cazurilor abia în fază experimentală, nu se poate afirma că în următorul deceniu ei nu vor fi foarte mult utilizați.
O altă direcție de cercetare cu perspective deosebit de interesante în viitorul nu prea îndepărtat o constituie combaterea dăunătorilor prin modificări genetice. În prezent, cercetările din acest domeniu se desfășoară, de fapt, în două direcții paralele, și anume: pe linia realizării unor varietăți de cereale rezistente genetic la anumiți dăunători și pe linia modificării

genetice a speciilor de dăunători, cum ar fi cea a sterilizării masculilor, care să împiedice reproducerea speciei de insecte. Realizarea unor varietăți de cereale rezistente la anumite insecte, ciuperci etc., constituie o preocupare mai veche. În S.U.A., conform unor date recente, se apreciază că 75% din speciile de cereale cultivate sînt rezistente la una sau mai multe maladii.

În ultimii ani, în mai multe țări s-au descoperit varietăți de cereale rezistente la anumite insecte.

Dintre toate modificările genetice realizate în domeniul pesticidelor, se menționează cea a sterilizării masculilor. Această tehnică a fost folosită cu rezultate foarte bune la combaterea multor specii de insecte în Florida, încă de acum un deceniu.

O atenție deosebită a căpătat-o în ultimul timp așa-numita tehnică a insecticidelor vii, care constă în folosirea unor bacterii, virusuri, mucegaiuri, protozoare sau nematode parazite nepericuloase pentru om și animale, dar foarte toxice pentru anumite specii de insecte. Ca exemplu, se poate cita *Bacillus thurigiensis* (BA-068), care a fost produs în masă și experimentat pentru distrugerea unei varietăți de țînțari acvatici.

În prezent, se concentrează un efort susținut de cercetare în vederea punerii la punct a utilizării unor virusuri polihidrozice (PHV) în combaterea unor lepidoptere de tipul Spidopterei. Alte virusuri de tipul Heliothis sînt experimentate pentru distrugerea larvelor de lepidoptere. O companie nord-americană a lansat pe piață două insecticide virotice sub denumirile comerciale de Viron și VH_2.

Experimentările cu aceste două produse, efectuate pe scară largă, au demonstrat că efectele de distrugere sînt similare cu cele obținute prin folosirea insecticidelor de sinteză.

Mucegaiurile constituie o altă categorie de pesticide vii. Multe specii de mucegaiuri omoară larvele de țînțari, și în special cele din genul Coelomomyces. În prezent, se cercetează acțiunea diferitelor protozoare și a nematodelor parazite, întrucît acestea prezintă efecte biologice în procesul de dezvoltare a insectelor.

Tot din grupa pesticidelor vii fac parte și metodele de introducere intenționată a unor dușmani naturali ai dăunătorilor, pentru a limita dezvoltarea acestora. Pînă în prezent s-au înregistrat peste 80 de cazuri de control biologic cu rezultate bune. Numai în S.U.A. s-au introdus intenționat 20 de specii pentru limitarea dezvoltării dăunătorilor. Specialiștii constată că ritmul mediu de introducere a unor specii noi menite să limiteze dezvoltarea unor dăunători este de 1,4 specii/an. În afara acestor mijloace noi care cîștigă din ce în ce mai mult teren, pentru producătorii de pesticide de sinteză au apărut în ultimii ani o serie de greutăți legate de obținerea autorizației de a fi folosite. Într-o serie de state au apărut noi reglementări izvorîte din necesitatea protecției omului și a mediului înconjurător, care includ teste extensive pentru a determina toxicitatea cronică pe mai multe specii de animale. În noile condiții legiferate de exemplu în S.U.A., experimentarea unui nou pesticid durează pînă la 100 de luni și costă pînă la 8 mil. dolari, situație în care companiile mai mici, nedispunînd de fonduri corespunzătoare sînt silite să abandoneze activitatea de cercetare și în consecință și cea de dezvoltare. Un accent deosebit în testarea noilor produse se pune pe confirmarea lipsei de cancerigenitate. De exemplu, s-a constatat că hidrocarburile clorurate sînt cancerigene, situație în care la o serie de insecticide ca aldrinul, dieldrinul, DDT-ul, clordamul și heptaclorul au o utilizare foarte limitată. De asemenea s-au introdus restricții de utilizare și la erbicidul 2,4,5-T și la fungicidul EBDC (etilenbisditiocarbamat).

În ultimul timp, Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA) a limitat utilizarea pesticidelor pe bază de mercur. Aceeași agenție a efectuat cercetări care au costat peste 6 mil. dolari pentru a propune înlocuirea celor 6 insecticide pe bază de hidrocarburi clorurate, a erbicidului 2,4,5-T și a fungicidului EBDC. Deși concluziile obținute din această cercetare nu se consideră, definitive este interesantă propunerea agenției EPA, care constă în:

Pentru înlocuirea fungicidului EBDC se propune folosirea captanului, PCNB-ului și folpetului.

Pentru înlocuirea erbicidului 2,4,5-T se propune folosirea a oricăruia din următoarele opt erbicide: bromacil, MEMA, DSMA, acid cacodilic, dinoseb, diasub, monuron, simazina și trifluralina.

Pentru înlocuirea DDT-ului se propune folosirea unuia din următoarele 24 de insecticide: forat, demeton, metilparation, paration, malation, gution, aldicarb, azodrin, diazinon, dimetoat, fention, multomil, crotoxifos, clorpirifos, buxten, carbofuran, dosanit, disulfoton, difonat, triclorfon, aspon, etion, propoxin, aceftat, metoxiclor.

Aldrinul și clordanul pot fi înlocuite cu următoarele produse: forat, paration, diazinon, clorpirifos, buxten, carbofuran, dosamit, disulfoton, difonat, landrin, triclorfon, aspon, etion, propoxur. În afară de acestea, clordanul mai poate fi înlocuit și cu dactal, siduron, aceftat și metoxiclor.

În locul dieldrinului se propune folosirea următoarele produse: aspon, etion, propoxur, metoxiclor.

Heptaclorul se propune a fi înlocuit cu unul din următoarele insecticide: forat, paration, diazinon, clorpirifos, buxten, carbofuran, dosanit, disulfoton, landrin și triclorfon.

Exigențele mereu în creștere, legate de utilizarea unor pesticide noi, a dus la o mărire sensibilă a cheltuielilor de cercetare dezvoltare în această ramură a industriei chimice, și la o concentrare a acestei activități în cadrul marilor concerne. Astfel în S.U.A, producția de pesticide este realizată de 88 de întreprinderi din care 30 produc peste 80 din întreaga producție.

Costul mediu al unui produs nou, de la începerea cercetării și pînă la obținerea acordului de desfacere a crescut de la 3,4 mil. dolari în anul 1967 la 5,5 mil. dolari în 1970 și respectiv 6,1 mil. dolari în 1973.

În anul 1974 costul unui produs nou a fost de 7,4 mil. dolari iar în anul 1976 depășește 8 mil. dolari. Durata cercetării a crescut de la 60 de luni în 1967 la 72 luni în 1970, 80 luni în 1973 și 97 luni în 1975.

Cu toate aceste greutăți, activitatea de cercetare pentru realizarea de pesticide noi se desfășoară într-un ritm susținut, pe an apărînd în medie 15 noi produse. Din experiența acumulată pînă în prezent, viața medie a unui pesticid, respectiv perioada de timp de la începerea utilizării pe scară largă pînă la înlocuirea cu un produs nou, este de 10 ani. Cu toate acestea o serie de pesticide au o durată de viață, mai lungă. Iată anii de apariție a unor pesticide încă utilizate: zineb 1943; dinoseb 1945; metilparation 1947; captan și paration 1948; menzib și malation 1950; diazinon 1952; dalapon și metilazinfos 1953; forat, diuron, EPTC 1955; disulfoton, carbaril și simazina 1956; atrazina, clorasuben și paracuat 1958; fenitrotion 1959.

Printre noile pesticide sînt de menționat: Ansar 529 H.C., erbicid; Sevin 40 Oilcarbaril, insecticid; Galectron (clordimeform), insecticid; Trebufus, insecticid; Dialifor (torak), insecticid; NRDC-143 (permetrin), stabil la lumina solară peste patru zile, FMC-25213, erbicid; Deston (perfluvdon), insecticid; Elcar, insecticid pe bază de viruși.

Diminuarea efectelor toxice a pesticidelor la om se poate realiza și prin reducerea dozelor de administrare folosind amestecuri care prezintă fenomene sinergice. Astfel, erbicide ca atrazina, simazina, monuronul și 2,4-D măresc toxicitatea parationului, a diazinonului, a carbofuranului, a DDT-ului și a dieldrinului, asupra muștelor.

Se încearcă efecte sinergice prin aplicarea în teren pe porțiuni foarte apropiate de bacili și clordimeform, unul potențînd sensibil efectul celuilalt.

S-au obținut rezultate foarte interesante folosind cantități extrem de reduse de insecticide asupra unor insecte în a căror hrană au fost introduse mici cantități de coloranți sensibili la lumină.

Efectul biologic al produselor poate fi prelungit fixînd substanța activă pe suprafața unor microcapsule de polimeri. Oricum, rezultatele înregistrate pînă în prezent constituie o premisă în obținerea unor rezultate și mai bune folosind produse noi, în cantități din ce în ce mai mici și mai puțin toxice pentru om.

• tehnico-științifice

Noi utilizări de SO_2

La Congresul de chimie ținut în acest an la Mexico — City au fost publicate unele date în legătură cu obținerea unui grup nou de produse polimere, denumite polialchilsulfone (PAS).
Acestea rezultă din reacția α-olefinelor, la temperatura camerei, cu bioxid de sulf, în exces. Acești polimeri s-au dovedit a fi mult mai compatibili cu celulele sîngelui mamiferelor decît orice material sintetic încercat în prezent.
Un interes deosebit îl prezintă utilizarea acestor noi produse în cazul inimii și plămînului artificial, atunci cînd sîngele se oxigenează în afara corpului.
În prezent, cercetătorii de la Massachussetts General Hospital și de la National Heart and Lung Institute — S.U.A., în colaborare cu cei care au fabricat aceste produse, efectuează cercetări pentru utilizarea polialchilsulfonelor în locul siloxanilor sau siloxan-policarbonaților la confecționarea membranelor permeabile la oxigen, care sînt folosite în inima și plămînul artificial, pentru separarea sîngelui de contactul direct cu aerul. Rezultate încurajatoare s-au obținut cu PAS — 16 (polialchilsulfonă cu 16 atomi de carbon).
De asemenea, se studiază folosirea produsului PAS — 16 în pansamentele chirurgicale și pentru arsuri, precum și pentru implanturi chirurgicale.

Procedeu îmbunătățit de fabricare a melaminei

Se știe că fabricarea melaminei are la bază reacția de descompunere termică a ureei, rezultînd totodată gaze de amoniac și bioxid de carbon, care sînt constituenții de bază în sinteza ureei. Pentru ca acestea să poată fi recirculate în secția de uree, este necesar ca ele să fie cît mai pure, respectiv să nu conțină vapori de melamină sau alte subproduse rezultate la descompunerea ureei.
În cazul procedeului Nissan de fabricare a melaminei, prin descompunerea ureei la presiune înaltă, aceste gaze nu pot fi reciclate fără o purificare prealabilă. În mod obișnuit, gazele de amoniac și bioxid de carbon de la descompunere sînt absorbite în apă, obținîndu-se astfel o soluție de carbamat, care se introduce în reactorul de uree.
Societatea Nissan Chemical a anunțat că în instalația în curs de montaj la Toyama — Japonia — va aduce unele modificări procedeului, pe care le-a studiat mai mulți ani într-o instalație-pilot și care constau, în principal, în modul de purificare a gazelor de amoniac și bioxid de carbon în vederea recirculării. Acestea sînt spălate la 200°C și 100 atm presiune în topitura de uree, care se dozează în mod obișnuit în reactorul de descompunere. Gazele astfel purificate pot fi redizolvate în topitura de carbamat, care intră la sinteza ureei, fără a fi necesară umezirea sau depresurizarea lor. Acest mod de lucru duce la creșterea eficienței termice a secției de uree.
Problemele de coroziune au fost rezolvate prin utilizarea la această fază a titanului.

Convertizor Topsøe modificat

Firma daneză Topsøe a anunțat că a pus la punct un nou procedeu de sinteză a amoniacului, pe care l-a denumit Series 200 și care se caracterizează printr-o modificare adusă convertizorului clasic cu alimentare radială.
Acesta are două straturi de catalizator, răcirea gazelor între straturi făcîndu-se indirect cu gazele de sinteză care se dozează în primul strat.
În cazul procedeului Series 200, schimbătorul de căldură este amplasat central, între cele două straturi de catalizator și ocupă mai puțin de 4% din volumul total al convertizorului.
Aceste modificări constructive aduse convertizorului, asociate cu un catalizator cu performanțe îmbunătățite, au permis creșterea randamentului de conversie de la 16 la 22%.
În consecință, s-a redus substanțial și volumul de gaze care se recirculă. Se afirmă, de asemenea, că și investițiile sînt cu 20% mai mici.
Noul convertizor poate fi ușor realizat și pentru unități de 3 000 t/zi NH_3.

Un procedeu nou de fabricare a oxidului de propilenă

Firma belgiană Charbochimique, în colaborare cu Laporte Industries din Anglia, a studiat un procedeu nou de fabricare a oxidului de propilenă. Caracteristica acestuia o constituie utilizarea apei oxigenate cu mediu de oxidare.
Se afirmă că la sfîrșitul anului 1976, va intra în funcțiune în Belgia, la Jemeppe, o fabrică care va produce zilnic pe această cale cîteva tone oxid de propilenă.

Amestecuri stabile de polibutilentereftalat și bis-fenol A policarbonat

Cercetătorii de la laboratorul de polimeri al Universității catolice din Louvain — Belgia au pus la punct obținerea unor aditivi care stabilizează, în procesul de fabricare, amestecurile de policarbonați și politereftalați în stare topită.
Se afirmă că în acest mod se obțin produse cu performanțe mult mai bune decît ale polibutilentereftalatului obișnuit.

Un erbicid nou introdus recent

Societatea 3 M Co. din S.U.A. a dat în folosință un nou erbicid, denumit comercial Destun, pe care îl fabrică în cadrul complexului de la Decatur — Alabama. Din punct de vedere chimic, noul produs, denumit în mod obișnuit Perfluidon, este o 1,1,1-trifluoro-N-(2-metil-4-(fenilsulforil) fenil)-metansulfonamidă, care se prezintă sub formă de substanță solidă albă, cu punct de topire cuprins între 142—144°C, cu caracter acid, rezistentă la umiditate și temperatură.
Erbicidul amintit, din punct de vedere chimic, reprezintă o nouă clasă de produse, din care se obțin diverse substanțe ce se pot utiliza în agricultură.

Rolul industriei chimice în dezvoltarea resurselor energetice

În ultimii ani, un număr tot mai mare de oameni de știință studiază posibilitatea valorificării hidrogenului din apă, ca resursă energetică primară.
Separarea hidrogenului de oxigenul din apă este posibilă atît teoretic, cît și practic, prin mai multe mijloace, ca, de exemplu, prin electroliză, utilizînd ca resursă energetică bateriile solare, prin folosirea anumitor alge sau microorganisme sau pe cale termochimică. Din cercetările efectuate pînă în prezent reiese că obținerea hidrogenului pe cale termochimică din apă poate prezenta cele mai multe avantaje din punct de vedere economic. Aceste procedee cuprind mai multe faze, care sînt toate ciclice. Produsele rezultate dintr-o fază servesc ca reactanți la fazele următoare, produsele rezultate din ultima reacție servesc ca reactanți la prima fază de reacție.
Datorită caracterului ciclic al proceselor termochimice nu rezultă subproduse și, ca urmare, nici pierderi de reactanți. În această situație, nu apar nici condiții de poluare a mediului înconjurător, ceea ce este foarte important.
Atît la Institutul de tehnologia gazelor din Chicago, cît și la Universitatea din Kentucky — S.U.A., s-au efectuat cercetări extinse pentru stabilirea unor astfel de procese ciclice. Din 160 de variante cercetate s-a ajuns la concluzia că numai 60 merită să fie experimentate, iar dintre acestea, pînă în prezent, numai 4 au putut fi experimentate în laborator.
Criteriile principale folosite la alegerea proceselor ciclice de obținere a hidrogenului din apă prin procedee termochimice au fost următoarele:

— alegerea unor reacții realizabile din punct de vedere termodinamic;

— realizarea unor reacții cu randamente mari, care să decurgă la temperaturi cuprinse între 25 și 900°C;

— folosirea ca reactanți a unor materiale ieftine și accesibile;

— folosirea de reactanți necorosivi și netoxici;

— folosirea de reactanți care pot produce hidrogenul sub presiune în vederea unei depozitări ușoare și a transportului ieftin prin conducte.
Din cercetările efectuate pînă în prezent s-a constatat că procesele termodinamice pentru obținerea hidrogenului sînt eficiente dacă au loc la temperaturi de peste 600°C. Sub această temperatură devin mai eficiente procesele de electroliză, care au loc la temperatura camerei. În prezent cea mai ieftină sursă de căldură pentru procesele termochimice o constituie reactoarele nucleare răcite cu gaze. În perspectivă, încălzirea directă solară și energia de fuziune apar ca surse de căldură posibile.
Laboratorul național Argonne a experimentat un alt procedeu pentru obținerea termochimică a hidrogenului din apă, folosind compuși ai iodului și ai mercurului. Procedeul, denumit ANL-4, are loc la temperaturi ce nu depășesc 600°C. Reactanții sînt reciclați în întregime, așa încît cantitativ apa este descompusă în hidrogen și oxigen.
El permite transformarea energiei calorice în energie chimică potențială cu un randament de 25,5%.
Specialiștii apreciază că prin perfecționarea acestui procedeu se poate îmbunătăți în continuare randamentul de transformare a energiei termice în energie electrică potențială.
Laboratoarele Companiei General Atomic din San Diego — California au elaborat un procedeu ciclic de obținere a hidrogenului din apă pe cale termochimică cu ajutorul acidului sulfuric și al apei, iar grupul vest-european Euratom cercetează, de asemenea, un procedeu termochimic ciclic folosind oxizi și cloruri de fier.
Laboratoarele naționale de la Oak Lidge au elaborat un procedeu ciclic care se bazează pe oxidarea cromului trivalent cu ajutorul aburului în prezența oxidului de stronțiu, la temperaturi cuprinse între 700 și 750°C.
Spre deosebire de procedeul ANL-4, la care reactanții folosiți sînt bine cunoscuți din punct de vedere chimic și termodinamic, în procedeul elaborat de laboratoarele de la Oak Lidge s-au folosit reacții noi, la care o serie de caracteristici chimice și termodinamice trebuiau determinate. Autorii noului procedeu susțin că principalul avantaj pe care îl prezintă constă în faptul că nu apar reacții secundare și, ca atare, din proces nu rezultă deșeuri. Oricum, nici unul din procedeele enumerate nu a ajuns în faza industrializării. Se apreciază că în următorii 10—15 ani se vor perfecționa procedeele elaborate și se vor crea altele noi care să permită experimentarea pe scară semiindustrială a acestora pentru definirea parametrilor economici. În această situație, o orientare tot mai mare spre folosirea apei în locul țițeiului, a gazelor naturale sau a cărbunelui este prevăzută a avea loc abia la sfîrșitul acestui secol, cînd necesarul de energie mereu în creștere nu va mai putea fi satisfăcut de actualele resurse decît în condiții de exploatare din ce în ce mai grele (adîncimi mari sau extracție din mări și oceane) și cînd un procedeu atît de „curat" ca cel al obținerii hidrogenului din apă va fi larg extins.

• cooperare - dezvoltare

La Basel, în cadrul complexului de la Grenzach aparținînd Societății CIBA-GEIGY, a intrat în funcțiune o nouă instalație pentru tratarea reziduurilor chimice provenite de la fabricile de coloranți, auxiliari textili și alte produse chimice, ce se produc pe această platformă. Fabrica a fost proiectată și construită de firma Krupp-Koppers, Essen și prelucrează cele mai contaminate reziduuri industriale. Capacitatea acesteia este de 14 000 m³/zi.
Fabrica este concepută cu mai multe secții, care reprezintă fiecare o fază distinctă a procesului, și anume: secția de tratare fizico-chimică, secția de clarificare, secția biologică și secția de incinerare.

★

Societatea Polimex—Cecop a semnat un contract de colaborare cu firma Arthur G. McKee pentru proiectarea, livrarea de echipament și construirea unei fabrici de antibiotice, care va fi amplasată în apropiere de Varșovia. Valoarea contractului este de 33 mil. dolari, investițiile totale ridicîndu-se la 88 mil. dolari. Darea în funcțiune va avea loc în 1978.
Tehnologia de fabricație este elaborată în comun de Societatea poloneză Polfa *(Asociația Industriilor Farmaceutice Poloneze)* și firma E.R. Squibb Sons.
Produsele de bază care urmează a se fabrica sînt: penicilina, eritromicina și o varietate mare de antibiotice de semisinteză.

★

În Venezuela, pe malul estic al lacului Maracaibo, firma Olion, în colaborare cu firma venezueleană Corimon, construiește o instalație pentru fabricarea poliolilor, care va costa 13 mil. dolari. Producția urmează să înceapă în trimestrul III 1977.
Firma Olion pune la dispoziție tehnologia, precum și materiile prime, și anume propilena și oxidul de etilenă.

★

Societatea C T I P a fost aleasă drept proiectant principal pentru construirea fabricii de etilenă de la Barrancabermeja — Columbia, care va avea o capacitate anuală de 90 000 t. Ca materie primă se va utiliza etanul. Societatea Kinetics Technology International (K T I) va pune la dispoziție tehnologia. Darea în funcțiune este planificată pentru anul 1979. Etilena, produs finit, se va utiliza la fabricarea polietilenei.

★

Societatea italiană Snamprogetti împreună cu societatea franceză Sofregaz construiesc, pe baza unui contract semnat cu National Iranian Gas, sistemul de conducte denumit IGAT 11, pentru transportul gazelor naturale din partea de sud a Iranului pînă la frontiera cu U.R.S.S.
Conform obligațiilor contractuale, cele două societăți vor asigura engineeringul de bază și detaliu pentru unitățile de tratare a gazelor, de comprimare și de transport al acestuia pe conducte și, în general, întreaga infrastructură.
Conducta, cu o lungime de 1 420 km, va avea o capacitate de transport de 25 miliarde Nm³/an gaze naturale, din care 15 miliarde Nm³/an se vor exporta.
Investițiile totale ale acestui sistem sînt estimate la 2,5 miliarde dolari.

★

Societatea franceză Entreprise Miniere et Chimique împreună cu alte două societăți afiliate, și anume Azote et produits chimiques și P E C — Engineering, a semnat cu Techmashimport un contract în valoare de 340 mil. franci privind construirea în U.R.S.S. a șapte instalații pentru fabricarea îngrășămintelor lichide, ce vor utiliza ca materie primă acidul superfosforic.

★

La Grimsby — Anglia, Societatea CIBA — GEIGY construiește două instalații pentru fabricarea pestici-

delor, care vor costa 6,3 mil. lire sterline. Marea majoritate a produselor obținute aici se vor exporta în S.U.A. aducînd un cîștig de 5 mil. lire/an.
Intrarea în funcțiune va avea loc în 1977.
De asemenea se vor investi circa 1 mil. lire pentru construirea la Whilesford de laboratoare și casă de vegetație în vederea studierii utilizării în agricultură a acestor produse.

★

Pe baza unui contract semnat cu Polimex—Cekop, Societatea vest-germană UHDE construiește la Plock, în R. P. Polonă, un complex pentru fabricarea oxidului de etilenă și a glicolilor, care va costa 90 mil. D. M.
Instalațiile vor lucra după tehnologia Shell Research și vor produce anual 60 000 t oxid de etilenă, din care 45 000 t pentru fabricarea monoetilenglicolului și 15 000 t pentru obținerea oxidului de etilenă de puritate mare.
De asemenea firma Krupp — Koppers va colabora cu R. P. Polonă la realizarea unui mare complex pentru gazeificarea cărbunelui, care va costa 2,6 miliarde D. M.
Capacitatea acestui complex va fi de trei ori mai mare decît a unităților similare construite de firma amintită.

★

Societatea G. D. Searle a început construcția, la Sophia Antipolis—Franța, a unui mare centru de cercetări farmaceutice care va costa 10 mil. dolari și va fi dat în funcțiune în 1978.

★

În Republica Federală Germania, la Lingen, se construiește de către Union Carbide Europe, pe baza unui contract cu Wintershall, cea mai mare fabrică din lume pentru obținerea hidrogenului de înaltă puritate, ce va avea o capacitate de 47 200 m^3/h.
Instalația, care va intra în funcțiune în iulie 1977, va lucra după procedeul Hysiv de adsorbție la presiune oscilantă al Societății Union Carbide.
Ca materie primă se va utiliza hidrogenul obținut prin cracarea cu vapori a petrolului.

★

BASF va construi în S.U.A. o instalație pentru fabricarea vitaminei E după un procedeu propriu.
Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1978.
Fabrica, prima de acest fel din Statele Unite, va satisface necesarul mereu crescînd al industriei farmaceutice, alimentare etc.

★

De curînd au fost semnate două contracte de colaborare între Franța și Ungaria, și anume: unul între firma Creusot—Loire și Nikes privind cooperarea, pe o perioadă de trei ani, în diverse industrii tehnologice, precum și pe terțe piețe în ceea ce privește protecția mediului înconjurător și industriile minieră și metalurgică.
Cel de-al doilea contract dintre Rhone—Poulenc și Chemolimpex stipulează schimburi de mărfuri. Astfel Chemolimpex va exporta în Franța în perioada 1977—1979 produse chimice, printre care substanțe pentru protecția plantelor, în valoare de 3 mil. dolari/an în timp ce Rhone—Poulenc va exporta în Ungaria produse similare și materii prime pentru industria materialelor plastice în valoare de 10 mil. dolari/an.

★

Societatea italiană Technipetrol și cea engleză Procom au început construirea la Bejaia — Algeria a unei rafinării cu o capacitate anuală de 7,5 mil. t. Italia va livra utilaje în valoare de 85 mil. dolari din totalul de 300 mil. dolari cît reprezintă întregul proiect. Acesta urmează să se realizeze în mai puțin de patru ani.

★

Davy Powergas Ltd. va livra în Irak o fabrică de îngrășăminte fosfatice care urmează a fi amplasată în cadrul complexului de la Alkaim.
Contractul, în valoare de 11 mil. lire sterline, are în vedere construirea celei mai mari fabrici de fosfat monoamoniacal realizată pînă în prezent.
Combinatul respectiv va avea în componența sa fabrici de acid sulfuric, acid fosforic, precum și de recuperare a fluorului și prelucrare a lui în săruri și va utiliza ca materie primă roca fosfatică din zăcămîntul de la Akashat, dat de curînd în exploatare.
Amoniacul și ureea se vor importa dar se are în vedere fabricarea în viitor a acestora pe aceeași platformă, utilizînd gazul natural ce va fi adus pe conductă de la Kirkuk.
Aici se vor produce: 250 000 t/an fosfat monoamoniacal pe o singură linie de fabricație, aplicînd tehnologia Fison, și 600 000 t/an superfosfat triplu, pe două linii de fabricație. De asemenea se va monta o instalație pentru obținerea îngrășămintelor complexe granulate de diverse tipuri.

★

Societatea Du Pont a aprobat extinderea capacității de producție a fabricii de bioxid de titan de la De Lisle—Mississippi—S.U.A.
Construcția va începe în 1977 și se va termina la sfîrșitul anului 1979. Investițiile se vor ridica la 60 mil. dolari. Producția va ajunge la 150 000 t/an.

★

Un consorțiu format din 14 bănci vest-germane vor acorda un credit în valoare de 890 mil. D. M. pentru finanțarea construcției complexului de policlorură de vinil de la Schkopun — Republica Democrată Germană.

★

Societatea engleză I.C.I. a anunțat că va investi 10 mil. lire pentru dezvoltarea producției de erbicid Diquat, pe care îl comercializează sub denumirea de Reglone.
Lucrările vor începe în cadrul Diviziei Organice a firmei I.C.I. de la Huddersfield și vor fi gata în 1978.

★

În S.U.A. la Wichita — Kansas, Societatea Vulcan Materials va investi 12 mil. dolari pentru construirea unei noi instalații ce va produce derivați cloruranți ai metanului și 200 t/an clorură de metilen, cloroform și tetraclorură de carbon.
La intrarea în funcțiune în 1977, se va dezafecta fabrica de la New Jersey.

★

Sudarshan Chemicals din India va construi instalații pentru obținerea beta-naftolului, a pigmenților fluorescenți și a diclorbenzidinei, care vor costa circa 38 mil. rupii. Lucrările urmează a se termina la sfîrșitul anului 1977 și se vor realiza cu ajutorul tehnic al unor firme din Elveția, Japonia și S.U.A.

★

În nordul Franței, la Douvrin sau Mazin-Garbe, firma CDF Chimie urmează să realizeze un mare complex pentru fabricarea acrilaților ce va cuprinde o fabrică de acid acrilic cu o capacitate anuală de 60 000 t și alta de acrilați de 80 000 t.
Odată cu intrarea în funcțiune, firma amintită va deveni, după BASF, al doilea mare producător de acrilați din Europa.
Ambele fabrici vor lucra după tehnologii japoneze.

★

Whiting Corporation Div. aparținînd Societății Swenson din S.U.A. va proiecta și construi, pe baza unui contract în valoare de 10 mil. dolari semnat cu Polimex—Cekop din Polonia, sistemul de evaporatoare cu efect multiplu pentru concentrarea sodei caustice ce se va produce în cadrul complexului de policlorură de vinil, în curs de montaj la Wlocklawek.
Intrarea în producție este planificată pentru 1977.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În primele patru luni ale anului 1976, în comparație cu aceeași perioadă a anului 1975, producția de îngrășăminte chimice a atins în Uniunea Sovietică 29 900 000 t, marcînd o creștere de 3% iar producția de antidăunători a crescut cu 7%, atingînd 157 000 t. Cel mai mare indice de creștere a producției realizat a fost la soda caustică (13%), a cărei producție a ajuns la 871 000 t. Producția de sodă calcinată a atins în aceeași perioadă 1 606 000 t, marcînd o creștere de 2% cea de acid sulfuric a crescut, cu 4%, atingînd 6 300 000 t, iar cea de detergenți cu 10%, atingînd 278 000 t. În ceea ce privește producția de materiale plastice și rășini sintetice, aceasta a crescut cu 7%, atingînd 986 000 t, iar producția de fibre chimice a crescut cu 8%, atingînd 340 000 t.

În primele patru luni ale anului 1976 s-au extras 168 700 000 t țiței, cu 7% mai mult decît în aceeași perioadă a anului 1975, precum și 106,5 miliarde m^3 gaze naturale, respectiv cu 13% mai mult decît în primele patru luni ale anului 1975.

R. P. POLONĂ

Volumul investițiilor ce se vor realiza în industria chimică din R. P. Polonă va atinge anul acesta 36 miliarde zloți. Valoarea producției în industria chimică poloneză este estimată să atingă în acest an 34 miliarde zloți. Printre ramurile care vor cunoaște cea mai mare dezvoltare figurează industria de prelucrare a țițeiului, industria petrochimică, industria materialelor plastice și industria fibrelor sintetice. De asemenea, se va dezvolta industria de gazeificare a cărbunilor.

★

În rafinarea fenolului, Institutul de chimie industrială din Varșovia a pus la punct un nou procedeu de purificare cu ajutorul unor schimbători de ioni cu pori mari.

Pe baza rezultatelor obținute într-o instalație-pilot, institutul Prosynchem din Gliwice a construit la Plock o instalație de fenol cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, în care fenolul brut realizat prin procedeul Cumen este purificat cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Instalația de rafinare constă din două reactoare cilindrice umplute cu rășini schimbătoare de ioni, care pot funcționa fie în serie, fie în paralel, după necesitate. Temperatura de lucru este reglată în funcție de activitatea catalizatorului și de exigențele calitative impuse de beneficiar. În general se recomandă să se lucreze la temperaturi de sub 100°C. Consumul de catalizator este de 130—140 g/t fenol rafinat. Pierderile de fenol prin rafinare ating 0,3—0,4 %, în funcție de cantitatea de impurități existente.

Procesul de rafinare constă din transformarea oxidului de mesitil cu legătură moleculară de diamină, dian în alți compuși macromoleculari, la care se adaugă mici cantități de benzofuran, acetonă și apă, și din transformarea alfametilstirenului în cumilfenol, prin reacție cu fenolul. Aceste reacții folosesc drept catalizator grupele sulfonice acide ale rășinii schimbătoare de ioni cu pori mari pe bază de stiren-divinilbenzen. Aceste reacții fac să apară substanțe macromoleculare noi care sînt ușor de separat prin distilare, precum și mici cantități de acetonă și apă, de asemenea ușor de separat. De aceea, instalația de rafinare a fenolului după acest procedeu este echipată cu o coloană de rectificare de mare eficacitate, executată din oțel inoxidabil, care funcționează sub vid. Produsele secundare rezultate sînt reciclate în instalații de fenol tehnic.

Fenolul rezultat din această instalație de rafinare conține substanțe străine sub 80 p.p.m., din care acetonă maximum 1 p.p.m.; oxid de mesitil maximum 2 p.p.m.; cumen maximum 3 p.p.m ; alfametilstiren maximum 3 p.p.m.; diizopropilbenzen maximum 3 p.p.m.; 2-metilbenzofuran maximum 11 p.p.m.; acetofenonă maximum 1 p.p.m., alți compuși maximum 59 p.p.m. Conținutul total în sulf se menține în general între limitele de 0,6 și 0,7 p.p.m., din care sulful organic nu reprezintă mai mult de 0,3%. Punctul de topire al fenolului rafinat este de peste 40,8°C, iar umiditatea sa nu depășește 0,03%.

Dat fiind faptul că atît investiția specifică instalației de rafinare, cît și cheltuielile de exploatare sînt reduse, se apreciază că procedeul polonez de rafinare a fenolului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni va cunoaște în viitorul apropiat o largă utilizare în instalațiile de fabricare a fenolului.

R. P. UNGARĂ

În R. P. Ungară, la Combinatul petrochimic de la Szazhalombata, s-au construit o instalație pentru separarea ortoxilenului, cu o capacitate de producție de 77 000 t/an, o instalație de separare a hidrocarburilor aromatice, cu o capacitate de producție de 260 000 t/an, precum și o nouă rafinărie, cu o capacitate de prelucrare de 1,5 mil t, ceea ce duce la o capacitate totală de prelucrare de 9 mil. t. În curs de construcție se mai află o instalație de anhidridă maleică care urmează a fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul acestui an.

R. S. CEHOSLOVACĂ

La Bratislava s-a construit o instalație de polietilenă de joasă densitate, care are la bază procedeul ICI, livrată de grupul vest-european Sim-Chem. Costul instalației este estimat la 3,5 mil. lire sterline. Instalația dispune de o capacitate de producție de 40 000 t/an.

R. S. F. IUGOSLAVIA

În cadrul planului cincinal 1976—1980, R. S. F. Iugoslavia acordă o atenție deosebită dezvoltării industriei chimice, a cărei producție va crește cu 14%, față de 8% pe ansamblul întregii industrii.

În această perioadă valoarea totală a investițiilor va fi de 1 529 mil. dolari (26 000 mil. dinari).

Producția de petrol va crește de la 3,7 mil. t în 1975, la 4,6 mil. t în 1980, în timp ce consumul va ajunge de la 12,5, la 18,5 mil. t. Necesarul va fi asigurat din import, prin conducta Adria.

Producția de gaze naturale se va dezvolta la 3 000 mil. m^3 în 1980, în timp ce necesarul va fi de 7 580 mil. m^3.

Producția de acid sulfuric se va dubla, ajungînd la 2 mil. t la sfîrșitul cincinalului, în timp ce fabricarea îngrășămintelor cu fosfor va atinge 2,7 mil. t, iar cea de îngrășăminte cu azot 4,8 mil. t.

Producția de materiale plastice se va tripla, ajungînd la 600 000 t, iar cea de fibre sintetice va crește de la 79 000 t la 130 000 t.

În acest plan cincinal se va construi și prima instalație de cauciuc sintetic, producția urmînd să ajungă în 1980 la 80 000 t.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studiul termodinamic al sistemelor $NO_3^- = NO_2^- + 1/2\ O_2$ **şi** $NO_3^- + 1/2\ O_2^{2-} = NO_2^- + O_2^-$ **în azotaţi alcalini topiţi.** Prin determinări experimentale şi prin calcul, se obţin parametri termodinamici (ΔH, $\Delta S°$, K_{ech}) ai reacţiilor menţionate. În cazul primei reacţii se pot întrebuinţa catalizatori pentru atingerea echilibrului chimic. Reacţiile studiate prezintă interes, deoarece azotaţii alcalini sînt întrebuinţaţi ca medii de reacţie pentru procese redox în domeniul de temperatură 500—700 K.

Paniccia, F. şi Zambonin, P. G., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 7, 1976, p. 1512—1518.

Studii termodinamice asupra echilibrelor la temperatură înaltă. Pentru a da o descriere cantitativă a reacţiilor chimice care au loc la prăjirea piritelor cuprifere, ce conţin $CuFeS_2$, s-au efectuat o serie de calcule de echilibru. Studiile experimentale au arătat însă că datele termodinamice utilizate pentru $CuFeO_2$ şi $CuFe_2O_4$ sînt nesigure. Pentru a obţine date mai sigure s-au întreprins studii de echilibru în intervalul de temperatură 1100—1300 K, pentru sistemul $Cu—CuFeO_2—Fe_2O_3—Fe_3O_4$ în vederea stabilirii relaţiilor de fază şi a determinării presiunii de oxigen pentru diferitele combinaţii. S-a dovedit că în toate combinaţiile există o fază de spinel $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ şi s-a determinat valoarea lui x pentru fiecare caz. Rezultatele obţinute pentru relaţiile de fază în sistemul studiat sînt sintetizate într-o diagramă din care rezultă că există două zone trifazice şi trei bifazice pentru domeniul cercetat.

Fredriksson, M. şi Rosén, E., Chemica Scripta, **9**, nr. 3, 1976, p. 118—121.

Solubilitatea unor tetrafenilboraţi greu solubili în apă. 1. Solubilitatea tetrafenilboraţilor de potasiu, cesiu şi amoniu. S-a studiat variaţia solubilităţii tetrafenilboraţilor de potasiu, cesiu şi amoniu în funcţie de temperatură şi tărie ionică ajungîndu-se la concluzia că modificările de temperatură şi de tărie ionică exercită influenţe similare asupra solubilităţii tetrafenilboraţilor menţionaţi. Solubilitatea tetrafenilboraţilor de potasiu şi cesiu este constantă într-un interval larg de pH, în timp ce solubilitatea tetrafenilboratului de amoniu poate fi considerată constantă numai la $p\text{H} = 3—6$; la $p\text{H} > 6$ solubilitatea creşte mult, datorită deprotonizării ionului de amoniu.
Se dau valorile pentru solubilitate obţinute într-un mediu apos cu tăria ionică de 0,1.

Siska, E., Magy. Kem. Folyóirat, **82**, nr. 6, iun. 1976, p. 275—278.

Studii r.e.s. cu privire la radicalii cationici în sisteme compus aromatic — Cu—$AlCl_3$. Clorura de cupru (I), clorura de aluminiu şi benzenul formează un complex ternar în care ionul cupru (I) este localizat peste una din legăturile C—C din ciclul benzenic prin interacţiuni de tip π. Cînd acest complex este folosit drept catalizator în reacţii Friedel-Crafts, distribuţia produselor de reacţie diferă de cea obţinută cînd se foloseşte numai clorura de aluminiu.
Autorii au efectuat un studiu, cu ajutorul spectroscopiei de rezonanţă electronică de spin, cu privire la structura sistemelor compus aromatic — Cu—$AlCl_3$. S-a constatat cînd compusul aromatic este bentzen, toluen sau etilbenzen, se obţine un singlet cu o valoare 2,003 pentru g; în cazul sistemelor cu *o*-, *m*- sau *p*-xilen, rezultă spectre cu hfs rezolvate.
Din rezultatele obţinute se conclude că are loc transferul unui electron de la ciclul benzenic la Cu(II)—$AlCl_3$, cu formarea unui radical cationic; în acest proces Cu(II) este redus la Cu(I). Radicalul cationic format este stabilizat printr-o interacţiune cu Cu(I) — $AlCl_3$:

$$ArH + Cu(II) + AlCl_3 \rightarrow ArH.^+.Cu(I) \ldots AlCl_3$$

Ionul cupru (I) nu produce un radical cationic deşi reacţionează cu uşurinţă cu $AlCl_3$ şi compuşi aromatici. Cu un adaos de oxigen la sistem el este oxidat la ionul cupru (II) care îndepărtează un electron π din ciclul aromatic şi produce radicalul cationic:

$$ArH + Cu\ (I) + AlCl_3 \rightarrow ArH \ldots Cu\ (I) \ldots\ AlCl_3 \xrightarrow{O_2}$$
$$ArH \ldots Cu\ (II) \ldots\ AlCl_3 \rightarrow ArH^+_{\cdot} \ldots\ Cu(I) \ldots\ AlCl_3$$

Imammura, S., Hamanoul, K., Fekuda, S., Teranishi, H. şi Watanabe, Y., Bull. Chem. Soc. Japan. **49**, nr. 4, apr. 1976, p. 850—853.

Coeficientul de autodifuziune prin membrane obţinute prin grefare radiochimică de PSSA în matrice de PTFE. S-a măsurat coeficientul de autodifuziune, D, prin membrane obţinute prin grefare pe cale radiochimică a stirenului pe politetrafluoretilenă (PTFE), urmată de sulfonarea pentru a se obţine membrane schimbătoare de ioni omogene. Microstructura acestor membrane este legată de filmul de PTFE iniţial, care este format din particule mici sinterizate, înconjurate de centre active, fixe ($—SO_3^-$) din polistiren grefat (PSSA).
Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul tehnicii de apă tritiată, HTO. S-a urmărit variaţia lui $\overline{D}$ în funcţie de concentraţia în centre active, temperatură, concentraţia în sare, presiune şi reticularea matricei membranei.

Munari, S., Uliana, C. şi Vigo, F., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 6, iun. 1976, p. 411—414.

Studiul descompunerii termice a unor derivaţi bromuraţi de metan, în faza gazoasă. Autorii au determinat experimental variaţiile de concentraţie, între 720 şi 1170°K, ale produselor formate la piroliza în fază gazoasă a bromurii de metil şi de metilenă, precum şi a bromoformului. În prealabil, pe bază de consideraţii şi calcule termodinamice, s-a estimat direcţia probabilă a descompunerii termice. Folosind rezultatele experimentale, s-a indicat apoi mecanismul de reacţie cel mai probabil.
În cazul descompunerii bromoformului, s-a determinat, utilizînd toluen drept gaz purtător, tăria legăturii C—Br în moleculă, din dependenţa de temperatură a constantei de viteză a reacţiei de rupere a legăturii. Valoarea calculată este de 51,0 kcal/mol.
Probabilitatea diverselor trepte ale proceselor de reacţie în lanţ a fost calculată pe baza datelor termochimice obţinute prin metoda spectrometriei de masă.

Kiss, B. A., Deutsch, T., Kaposi, O. şi Lelik, L., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 6, iun. 1976, p. 299—305.

Observaţii privind corelaţiile dintre stratul oxidic superficial al anozilor de platină şi supratensiunea de oxigen. Autorii au studiat condiţiile de valabilitate a metodei de măsurare a supratensiunii de oxigen pe anod prin determinarea polarizării staţionare, pornind de la unele rezerve avute faţă de această metodă.
Cercetarea curbelor potenţial galvanostatic-timp şi curent potenţiostatic—timp a demonstrat din nou că, aplicînd o polarizare preliminară adecvată, se poate realiza starea staţionară, iar determinările de polarizare staţionară sînt reproductibile.
S-a studiat modul cum variază supratensiunea într-o soluţie de $HClO_4$ m cînd unele substanţe străine ($NaClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4) au fost introduse în soluţie înainte, respectiv după polarizarea preliminară. În cazurile studiate nu au fost semnalate deosebiri esenţiale între rezultatele obţinute pe cele două căi; în schimb amploarea efectelor constatate a fost inferioară celei aşteptate.

Erdey-Grúz, T., Horányi, Gy. şi Szetey, Z., Magy. Kém. Folyóirot, **82**, nr. 6, iun. 1976, p. 279—284.

O metodă nouă pentru măsurarea tensiunii superficiale. S-a pus la punct o nouă metodă pentru măsurarea tensiunii superficiale, care constă în măsurarea înălţimii unei picături ce se formează la capătul inferior al unui tub vertical. Metoda oferă cîteva avantaje experimentale şi este adecuată mai ales pentru măsurarea tensiunilor interfaciale lichid-lichid.

Levin, P. F., Pitts, E. şi Terry, G. C., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 7, 1976, p. 1519—1525.

Aspecte cinetice ale reacţiilor sub presiune ridicată. Presiunile ridicate prezintă un mare interes pentru tehnică fiind aplicate la mărirea randamentelor reacţiilor chimice, la ridicarea conversiilor, la micşorarea volumului aparatelor în care au loc reacţii între componente gazoase etc.

În articol sînt discutate aspecte cinetice şi influenţa lor asupra conducerii reacţiilor sub presiuni ridicate în cazul a trei exemple: o reacţie în fază lichidă, anume descompunerea unui peroxid organic — di-*terţ*-butilperoxipivalat, folosit ca iniţiator în reacţii de polimerizare radicalică; polimerizarea la presiune înaltă a etilenei; descompunerea termică a etilenei — reacţie care se desfăşoară exploziv în fază gazoasă. Se arată că presiunea poate accelera sau încetini o reacţie chimică în funcţie de compresibilitatea reacţiilor şi de semnul şi mărimea volumului de activare.

Luft, G., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 6, iun. 1976, p. 529—532.

Studiul mecanismului procesului de obţinere a cianamidei de calciu în reacţia dintre acidul cianhidric şi oxidul de calciu. În vederea elucidării rolului compuşilor intermediari în procesul de formare a cianamidei de calciu, s-a cercetat mecanismul procesului de formare a acesteia. Pe baza datelor experimentale, s-a stabilit că în procesul de formare a $CaCN_2$ din HCN şi CaO, în prima etapă se formează cianura de calciu, $Ca(CN)_2$, şi cianatul de calciu, $Ca(OCN)_2$, iar în etapa a doua, în urma reacţiilor secundare, carbonatul de calciu. În intervalul de temperaturi de 300—600°C, viteza procesului este determinată de suma vitezelor proceselor intermediare, iar în intervalul de temperaturi de 600—1100°C, viteza procesului este limitată de vitezele de migrare a ionilor în defectele reţelei cristaline.

Poleancikov, O.I., Krasnokuţki, I. I., Ganz, S. N. şi Parhomenko, V. D., J. Pricl. Him., **49**, nr. 7, iul. 1976, p. 1445—1450.

Cinetica procesului de extracţie a metalelor cu ditizonă. S-a cercetat cinetica procesului de extracţie a nichelului, cobaltului, zincului şi cuprului cu soluţii de ditizonă în cloroform. S-a stabilit că viteza de extracţie variază în funcţie de valoarea *p*H-ului fazei apoase şi de existenţa a două mecanisme diferite, care limitează extracţia pe baza unor procese omogene şi eterogene. Una dintre cauzele care provoacă limitarea eterogenă a procesului, în zona de separare a fazelor, se presupune că se datoreşte stabilizării asociatului ionic al metalului respectiv cu ditizona în stratul de adsorbţie. Cinetica cercetată a procesului de extracţie îşi găseşte o aplicare practică în chimie analitică, servind pentru mărirea selectivităţii unor metode analitice.

Vinokurova, O. B., şi Kletenik, I. B., J. Analit. Him., **31**, nr. 6, iun. 1976, p. 1067—1075.

Diferenţele în ceea ce priveşte proprietăţile de suprafaţă şi catalitice la doi oxizi de magneziu preparaţi din hidroxid şi carbonat—hidroxid. Au fost preparaţi doi oxizi de magneziu: MgO(I) din $Mg(OH)_2$ şi MgO(II) din $4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O$, prin încălzire la diferite temperaturi. La aceşti oxizi au fost apoi examinate proprietăţile de suprafaţă şi structurale, precum şi acţiunea catalitică pentru izomerizarea butenelor şi alchilarea fenolului cu metanol.

Cercetările spectroscopice în ultraviolet efectuate asupra CO_2 absorbit au arătat existenţa a două tipuri de benzi: benzi cu vîrfuri ascuţite la MgO(I) şi benzi relativ largi la MgO(II).

Din rezultatele alchilării fenolului cu metanol peste MgO rezultă că MgO(I) este mai puţin activ decît MgO(II). Selectivitatea la alchilare în poziţia orto este peste 96% în cazul MgO(I) şi aproximativ 75% în cazul MgO(II). Se consideră că selectivitatea mai scăzută la MgO(II) este cauzată de eterogeneitatea structurii suprafeţei oxidului.

La izomerizarea 1-butenei, variaţiile de activitate şi de selectivitate cu temperatura de degajare de H_2O şi CO_2 sînt practic aceleaşi pentru cele două specii de MgO, fiind maxime la 600°C. La 2-butene, activitatea şi selectivitatea (raportul *cis*-2-butenă/*trans*-2-butenă) nu diferă mult în cazul celor doi catalizatori; dar la *cis*-2-butenă activitatea şi selectivitatea (raportul *trans*-2-butenă/1-butenă) este de circa patru ori mai mare la MgO(I) decît la MgO(II).

Hattori, H., Shimazu, K., Yoshii, N., şi Tanabe, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, nr. 4, apr. 1975, p. 969—972.

Studiu I R al unui catalizator Ziegler depus pe oxid de magneziu şi bioxid de titan. Interacţiunile tetraclorurii de titan şi trietilaluminiului în stare de vapori cu suprafeţe de MgO şi TiO_2 (rutil) parţial hidroxilate, au fost studiate cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu. Pentru interacţiunile cu MgO se prezintă măsurători microgravimetrice. Tratarea MgO şi a TiO_2 cu $TiCl_4$ şi apoi cu $(C_2H_5)_3Al$ conduce la obţinerea de catalizatori pentru polimerizarea etilenei şi a propenei la 293 K.

Eley, D. D., Keir, D. A. şi Rudham, R., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 7, 1976, p. 1685—1693.

Analiza termomagnetică a catalizatorului pentru sinteza amoniacului. A fost pusă la punct o metodă de analiză termomagnetică cu ajutorul căreia s-a stabilit că mecanismul de reducere a catalizatorului pentru sinteza amoniacului are loc în etape, conform schemei:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO^* \rightarrow Fe.$$

A fost confirmată existenţa oxidului FeO* paramagnetic, metastabil, la temperaturi sub 843°K. În funcţie de valorile gradului de magnetizare a catalizatorului în timpul procesului de reducere, a fost stabilită existenţa unui efect magneto-catalitic al reacţiei de reducere a catalizatorului. Gradul de histerezis termomagnetic al catalizatorului depinde de gradul de reducere a acestuia, de temperatură, de vitezele de încălzire şi de răcire a probelor, precum şi de transformările care au loc în reţeaua cristalină a catalizatorului.

Visokov, G. P. şi Ivanov, D. G., J. Pricl. Him., **40**, nr. 7, iul. 1976, p. 1453—1457.

Eterogeneitatea internă în catalizatori. Metode de preparare şi influenţa lor asupra selectivităţii şi activităţii finale. Catalizatorii solizi au deseori o compoziţie internă neuniformă cauzată de metoda de preparare aleasă şi de condiţiile de lucru. Această neuniformitate poate influenţa performanţa catalizatorului.

În articol se arată influenţa variabilelor de preparare asupra distribuţiei interne a specilor active din catalizatori, cum sînt, influenţa precipitării în pori, influenţa stării prealabile a suportului, influenţa impregnării. Pe bază de studii teoretice şi experimentale se arată că activitatea şi selectivitatea acestor catalizatori depind de distribuţia internă a speciilor active; energiile de activare, ordinele de reacţii şi coeficienţii aparenţi de difuziune sînt diferiţi de valoarea lor reală, din cauza unor interdependenţe între fenomenele de transport de masă şi reacţiile chimice.

Cervelló, J. C., Garcia de la Banda, J. F., Hermana, E. şi Jimenez, J. F, Chem. Ing. Tech., **48**, nr. 6, iun. 1976, p. 520—525.

Procedeu pentru obţinerea unor catalizatori de platină modificaţi prin metale adsorbite. Autorii au elaborat o metodă pentru obţinerea unor catalizatori de platină modificaţi prin metale adsorbite, care pot servi pentru studiile de cataliză eterogenă în fază gazoasă. De asemenea, au elaborat o metodă şi pentru cercetarea influenţei adsorbţiei de oxigen din aer şi a tratamentului termic asupra catalizatorilor modificaţi, uscaţi în aer. Sînt descrise dispozitivele experimentale şi modul de lucru.

Procedeele elaborate sînt prezentate prin exemplul catalizatorilor de platină acoperiţi cu cupru. S-a constatat că nici adsorbţia de oxigen şi nici tratamentul termic pînă la 100°C nu modifică caracteristicile metalului adsorbit.

Szabó, S., Nagy, F. şi Móger, D., Magy. Kém. Folyoirat, **82**, nr. 6, iun. 1976, p. 305—309.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetări cu privire la dispersare în cîmpul de forfecare turbulentă. A fost efectuat un studiu teoretic şi experimental al dispersării turbulente. Pe baza celor două ipoteze Kolmogoroff se arată că mărimea particulelor atinsă la dispersarea în cîmp de forfecare foarte turbulentă este independentă de parametrii externi, ca dimensiunile aparaturii şi variabilelor de funcţionare, şi invers proporţională cu puterea 0,4 a densităţii puterii de dispersare. Combinarea cu date după Rumpf privind mecanismul de legare a agregatelor permite obţinerea unui bun procedeu de aproximare pentru evaluarea diametrelor particulelor realizate la procesul de reducere a mărimii particulelor prin forfecare turbulentă.

Nagel, O. şi Kürten, H. Ing. Chem. **48**, nr. 6, iun. 1976.

Reglarea directă a debitului şi a amestecării. Computizarea şi reglarea unor caracteristici dobîndesc importanţă din ce în ce mai mare în diferite procese datorită dezvoltărilor înregistrate şi a scăderii cheltuielilor prelucrării datelor prin circuite electronice pulsatorii. Sînt descrişi principiile de reglare digital-incrementală, indicatorii de semnalmente de măsurători, ieşirea semnalelor şi depozitarea erorilor, comportarea la treceri, reglarea ulterioară prin caracteristici de calitate etc. în cazul unor aparate uzuale şi noi, cum şi a computerelor pentru procese.

Sievert, G., Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 7, iul. 1976, p. 302—306.

Adsorbţia gaz-lichid în echicurent. 2. Probe experimentale pe o coloană cu umplutură. În continuarea cercetărilor cu privire la adsorbţia gaz-lichid, autorii au efectuat un studiu experimental în vederea determinării valorilor parametrilor fluodinamici şi de schimb în cazul unei coloane de adsorbţie gaz-lichid care funcţionează în echicurent şi are o umplutură compactă (formată din inele Pal de PVC). Rezultatele obţinute cu o asemenea coloană de adsorbţie au fost discutate şi comparate cu cele stabilite cu o coloană de adsorbţie gaz-lichid în cocurent, ceea ce a permis punerea în evidenţă a influenţei trecerii parţiale a unei faze în alta.

În final se face pe scurt o comparaţie între caracteristicile de funcţionare a coloanelor de adsorbţie gaz-lichid în echicurent şi cocurent avînd umplutura de inele dispuse în două moduri diferite.

Lodi, G., Costa, P., Gaggero, M. şi Canepa, B., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 5—6, mai — iun, 1976, p. 80—83.

Influenţa tipului constructiv al aparatelor pentru schimb de masă asupra eficienţei acestora. S-a stabilit că tipul constructiv al aparatelor în care au loc procese cu schimb de masă (de exemplu diferite tipuri de coloane) influenţează viteza specifică a proceselor de schimb de masă, în funcţie de valorile rezistenţei fazei complete sau disperse. Au fost deduse ecuaţiile care se pot utiliza în proiectarea reactoarelor de tipul celor studiate.

Jeleznеak, A. S., J. Pricl. Him., **49**, nr. 7, iul. 1976, p. 1577—1581.

Soluţionarea problemelor de distilare. 6. Evaluarea coloanelor complexe şi a coloanelor interconectate. Se dezvoltă metoda de estimare ("the predictive method") în sensul adoptării ei la calculul coloanelor menţionate. Se prezintă comparativ rezultatele obţinute prin metoda propusă şi metoda exactă, pentru sistemul etilbenzen-stiren.

Hess, F. E. şi Holland, C. D., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 6, iun. 1976, p. 125—131.

Cu privire la agitarea longitudinală a fazei disperse în extractoare cu agitare. Folosind sistemul apă-acetat de butilfenol, s-a cercetat procesul de agitare longitudinală a fazei disperse în extractoare cu agitare. Pentru determinarea coeficientului de difuziune a fazei continui în regim turbulent s-au folosit ecuaţiile cunoscute pentru transferul de masă. Pentru descrierea deplasării în timpul procesului a fazei disperse a fost elaborat un nou sistem de ecuaţii, care permite determinarea coeficientului de difuziune axială în coloane industriale, cu o precizie de $\pm$ 25%.

Hantsch, W. şi Weiss, S., Chem. Tech. (Berlin), **28**, nr. 6, iun. 1976, p. 334—337.

Convertizorul LD ca reactor chimic pentru sisteme trifazice cu segregare parţială. Este recunoscut că furnalele siderurgice pot fi considerate reactoare chimice de un model mai complicat ţinînd seamă de fenomene complexe de transport de masă şi de energie, de cantitatea de mişcare asociată de reacţiile chimice, a căror cinetică este mai puţin cunoscută etc.

Convertizorul cu oxigen LD folosit la fabricarea oţelului este echivalent cu un reactor chimic polifazic în care oxidarea siliciului, carbonului şi fierului se face în emulsia formată din picături de metal, oxigen şi zgură. Se consideră că cinetica de afinare la nivelul macroscopic al convertizorului cu oxigen este interpretabilă exclusiv în termeni de parametri fluodinamici care caracterizează emulsia. Pe această ipoteză se propune un model fizico-matematic al procesului de afinare. Profilele de concentraţie obţinute cu acest model sînt în mai bună concordanţă cu datele experimentale decît profilele de concentraţie stabilite cu alte modele.

Din compararea datelor experimentale cu valorile obţinute cu ajutorul modelului fizico-matematic în cazul unei microamestecări maxime şi unei segregări complete rezultă că emulsia metal—zgură—gaz se comportă ca un sistem parţial segregat.

Costa, P., Canepa, B. şi Trevissoi, C., Ing. Chim. Ital., **12**, nr. 5—6, mai-iun. 1976, p. 70—79.

Reactoarele cu "buclă" oferă un contact gaz-lichid mai bun. Prin îndepărtarea eficientă a căldurii de reacţie şi prin mărirea interfaţei gaz-lichid, acest tip de reactor determină reducerea timpului de reacţie. Se descrie principial un asemenea reactor şi se indică aplicaţiile sale industriale, pentru realizarea unor reacţii de carbonilare şi clorurare a fenolului.

Leuteritz G. M., Reimann, P. şi Vergéres, P., Hydrocarbon. Processing, **55**, nr. 6, iun. 1976, p. 99—100.

Noi direcţii de dezvoltare în utilizarea aparatelor cu peliculă. 2. Utilizarea aparatelor rotative cu peliculă în scopuri de protecţie a mediului înconjurător şi pentru efectuarea reacţiilor chimice. Utilizarea aparatelor rotative cu peliculă pentru protecţia mediului înconjurător este arătată în cazul descompunerii suspensiilor de apă—ulei şi al îndepărtării, prin antrenare cu abur, a compuşilor volatili dăunători prezenţi în soluţii organice apoase sau în soluţii cu punctul de fierbere ridicat. Se prezintă de asemenea şi utilizarea acestui tip de aparat ca reactor, luînd ca exemplu reacţii în fază gaz-lichid, reacţia de formare a dicloretanului şi o reacţie de închidere a ciclului, efectuate la o temperatură ridicată. În încheiere, se dă o scurtă trecere în revistă a tipurilor de aparate cu peliculă fabricate actualmente, a dimensiunilor acestora şi a economicităţii viitoarelor lor utilizări.

Ujhidy, A. şi Berkes, R., Magy. Kém. Lapja, **31**, nr. 3, mart. 1976, p. 140—146.

COROZIUNE

Un nou aparat pentru măsurarea vitezei de coroziune. Aparatul prezentat de autori se bazează pe principiul polarizării liniare. Noutatea metodicii de soluţionare o constituie asigurarea polarizării cu ajutorul unui curent alternativ de formă sinusoidală, cu intensitatea constantă şi cu frecvenţa de 0,01—0,1 Hz. La aparat se citeşte rezistenţa de polarizare, proporţională cu tensiunea apărută la celulă şi caracteristică pentru viteza de coroziune. Metoda permite eliminarea erorii provocate de curentul de încărcare capacitiv din stratul dublu electrochimic.

Dévay, J., Mészaros, L., Lengyel, B., şi Garai, T., Korroziós Figyelo, **16**, nr. 3, mart. 1976, p. 125—131.

Prezența și detectarea porilor în straturile de contact din metale nobile. Aparatele din industria electronică trebuie să facă față condițiilor de coroziune tot mai accentuate, datorite creșterii concentrației poluanților din atmosferă. Printre măsurile luate în acest scop figurează și acoperirea contactelor cu fișe prin straturi de metale nobile. Găsirea unor soluții mulțumitoare din punct de vedere tehnic și economic necesită metode pentru detectarea porilor și a fisurilor în acoperirile de metale nobile. În articol sînt trecute în revistă aceste metode (fotografice și radiografice; prin difuziune de gaze; chimice; electrolitice; electrografice); se arată dezavantajele lor și se insistă asupra unei variante a metodei electrografice. Cu o rezoluție de circa 7 μm, varianta propusă furnizează pe cupru sau bronzuri, drept metale de bază, într-o singură treaptă, electrograme bicolore, care ușurează mult evaluarea rezultatelor.

Schnabel, H., Korrosion, 7, nr. 2, mart.-apr., 1976, p. 21—31.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obținerea azotatului de aluminiu anhidru. Se știe că descompunerea azotatului de aluminiu hidratat, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ este legată de importante dificultăți tehnologice, datorită descompunerii sării în timpul tratamentului termic. A fost pusă la punct o nouă metodă de obținere a azotatului de aluminiu anhidru, care se bazează pe reacția dintre tetranitroaluminatul de nitroniu, $NO_2[Al(NO_3)_4]$, și triclorura de aluminiu:

$$NO_2[Al(NO_3)_4] + AlCl_3 = Al(NO_3)_3 + NO_2[AlCl_3(NO_3)].$$

Azotatul de aluminiu anhidru se separă din masa de reacție prin distilare în vid, la temperatura de 50°C. Randamentul reacției este de circa 80%.

Sirokova, G. N., Juk, S. I. și Rosolovski, V. I., J. Neorg. Him., 21, nr. 6, iun. 1976, p. 1464—1468.

Obținerea metatitanatului de plumb prin coprecipitarea hidroxizilor. S-a cercetat procesul de obținere a metatitanatului de plumb prin coprecipitarea hidroxizilor de plumb și titan, la un raport Pb : Ti = 1 : 1. S-a stabilit că metatitanatul de plumb cristalizează la temperaturi de 400—600°C, cristalizarea avînd loc în trepte. Inițial se formează $PbTiO_3$, cu structură cubică, care trece apoi în cea tetragonală.
Produsul de cristalizare a fost studiat prin metoda roentgenografică, electronografică și spectrală.

Stenina, O. A., Sviridov, V. V. și Popkovici, G. A., J. Neorg. Him., 21, nr. 6, iun. 1976, p. 1526—1529.

Obținerea fluozirconaților și fluohafniaților de potasiu. S-a cercetat reacția de formare a fluozirconaților și fluohafniaților de potasiu, din oxicloruri de zirconiu și hafniu și soluții de florură de potasiu. S-a stabilit că în prima etapă are loc reacția de înlocuire a moleculelor coordinate de apă prin ioni fluor, proces care se desfășoară în întreaga masă a fazei solide. Dezlocuirea grupelor OH din hexafluozirconații în curs de formare se realizează apoi lent, la limita de separare a celor două faze.

Saharov, V. V., Groșeva, L. A. și Zaițev, L. M., J. Neorg. Him., 21, nr. 7 iul. 1976, p. 1752—1757.

Reacții ale sodiului lichid cu oxizi ai metalelor tranziționale. Oxizii de crom (III) (IV) și (VI) și tetraoxidul de disodiu-crom(VI). Comportarea cromului în sodiu lichid este de deosebit interes deoarece cromul este elementul major de aliere în oțelul inoxidabil, folosit la reactoarele regeneratoare cu electroni rapizi răciți cu sodiu. În lucrare sînt studiate reacțiile oxizilor CrO_3, CrO_2, Cr_2O_3 și a Na_2CrO_4 cu sodiu lichid. În unele cazuri s-a folosit analiza termică-diferențială. Combinațiile obținute au fost cercetate cu ajutorul cristalografiei de raze X în pulberi. S-a observat formarea în toate cazurile a combinației $NaCrO_2$, care nu mai reacționează mai departe cu oxigenul dizolvat în sodiu. S-a stabilit de asemenea că la reacția CrO_3 cu sodiu lichid nu se formează Na_2CrO_3, cum s-a crezut pînă acum.

Barker, M. G. și Hooper, A. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans., nr. 12, 1976, p. 1093—1095.

Afinitatea metalelor platinice față de oxizi refractari. Prezența metalelor platinice mărește capacitatea hidrogenului, carbonului, oxidului de carbon și a vaporilor organici de a reduce oxizi metalici refractari. Aceasta se explică prin afinitatea metalelor platinice față de metalul oxidului refractar, observîndu-se formarea unor compuși intermetalici sau a unor soluții solide stabile. Paladiul și platina au o tendință mai pronunțată de a determina astfel de reacții decît ruteniul sau rodiul. Acest studiu experimental ușurează prevenirea unor inconveniente ale aparatelor industriale confecționate din metale platinice.

Ott, D. și Raub, C. J., Platinum Metals Rev., 20, nr. 3, iul. 1976, p. 79—85.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Caracteristicile electrice ale peliculelor GeTe. În ultimii ani a crescut interesul pentru peliculele de GeTe, legat de utilizarea acestora în holografie și în elementele de memorie. S-au cercetat caracteristicile peliculelor de GeTe obținute prin pulverizare în vid (10^{-5}—10^{-6} torr), temperatura masei vaporizate fiind de 950—1000°C, iar cea a suportului pentru depunere 130—350°C. S-a stabilit că proprietățile electrice ale peliculelor obținute sînt determinate în cea mai mare măsură de temperatura suportului și că ele nu depind de conținutul de Te în aliajul inițial.

Lev, E. I. și Sîsoeva, L. M., Neorgan. Materiali, 12, nr. 6, iun. 1976, p. 1000—1003.

Acțiunea catalizatorilor organici asupra cineticii procesului de cristalizare, structurii și proprietăților fotoelectrice ale peliculelor de seleniu. Prin acțiunea la temperatura ambiantă a unor catalizatori organici (dietilamină, chinolină, piridină) asupra peliculelor de seleniu, în curs de formare, s-au obținut depuneri monofazice de Se hexagonal, posedînd o fotorezistență superioară față de cea a peliculelor depuse la temperaturi de 150—200°C. Cinetica de creștere a sferolitelor sub acțiunea vaporilor catalizatorilor organici, variază foarte puțin în funcție de structura peliculelor sticloase inițiale, fiind practic analogă cu structura peliculelor de seleniu obținute prin cristalizare termică.

Protikov, A. P., Luft, B. D., Dvoreankina, G. G., Liubin V. M., Dvoreankin, V. F. și Kaevțer, L. R., Neorgan. Materiali. 12, nr. 6, iun. 1976, p. 990—994.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Granularea topiturilor de nitropolifosfați de amoniu și proprietățile granulelor obținute. S-a cercetat capacitatea de a se granula a topiturilor formate din amestecuri binare, ternare și cuaternare de nitropolifosfați de amoniu și s-au studiat proprietățile fundamentale ale granulelor obținute (rezistența mecanică, higroscopicitatea și stabilitatea la depozitare). S-au studiat următoarele sisteme: $(NH_4)_4P_2O_7$—NH_4NO_3; $(NH_4)_4P_2O_7$—$NH_4H_2PO_4$—NH_4NO_3; $(NH_4)_4P_2O_7$—$(NH_4)H_2PO_4$—$(NH_4)_2HPO_4$—NH_4NO_3, la diferite raporturi dintre componentele sistemelor. S-a stabilit că topiturile din care se obțin granulele cu proprietăți optime sînt cele care conțin 50—70% azotat de amoniu, avînd raportul $N/P_2O_5 = 1/1$—$2/1$.

Smirnova, N. M., Lepilina, R. G. și Pozin, M. E., J. Pricl. Him., 49, nr. 7, iul. 1976, p. 1473—1476.

CHIMIE ORGANICĂ

Transformări de hidrocarburi C_6 pe negru de platină. Izomerizarea unor hidrocarburi pe catalizatori de Pt este o reacție studiată de diferiți autori care au, însă, păreri diferite. Autorii articolului au extins cercetările studiind comportarea 2-metilpentanului, 3-metilpentanului și metilciclopentanului. Aceștia au fost transformați cataliti c

pe negru de platină în prezența de hidrogen, la 300°C. Fiecare din aceste hidrocarburi trece în celelalte două hidrocarburi prin reacții de izomerizare. S-a demonstrat că produsul intermediar în reacția de izomerizare este un compus ciclic. De asemenea au fost studiate reacțiile de hidrogenoliză. Folosirea negrului de platină a permis analizarea comportării metalului fără suport și obținerea unor informații interesante cu privire la natura procesului catalitic.

Santacesaria, E., Danise, P. și Carrà, S., Chim. Ind. (Milano), **58**, nr. 6, iun. 1976, p. 405—410.

Transformarea catalitică a ciclohexanolului în benzen în prezența de platină fără suport. Autorii au studiat căile posibile de formare pe cale catalitică a benzenului din ciclohexan în prezența unui catalizator de platină. Prin metoda cu trasori radioactivi au stabilit că mecanismul reacției constă în dehidrogenarea ciclohexanolului la fenol, a cărui grupă hidroxilică poate fi scindată hidrogenolitic de hidrogenul pus în libertate în faza precedentă. Nu are loc deshidratarea ciclohexanolului la ciclohexenă și nici hidrogenoliza grupei lui de hidroxil. S-a pus în evidență și formarea directă a benzenului din ciclohexanol printr-un mecanism similar celui al procesului decurgînd prin intermediul fenolului; din cauza insuficienței hidrogenului însă, nu este posibilă desorbția fenolului intermediar.

Manninger, I., Paál, Z. și Tetényi, P., Magy. Kém. Folyoirat **82**, nr. 6, iun. 1976, p. 267—271.

Oxidarea fotocatalitică a izopropanolului în fază lichidă, pe rutil. Oxidarea izopropanolului la acetonă decurge cu viteze măsurabile la temperatura de 310 K, în prezența rutilului, a radiațiilor UV și a unei surse de oxigen. S-au studiat parametrii care controlează activitatea fotochimică a rutilului, precum și efectele produse de prezența apei oxigenate, a apei sau a sărurilor dizolvate în mediul de reacție. Rezultatele experimentale nu susțin un mecanism de reacție în lanț, pentru formarea acetonei.

Cundall, R. B., Rudham, R. și Salim, M. S., J. Chem. Soc., Faraday I, **72**, nr. 7, 1976, p. 1642—1651.

Studiul descompunerii termice și catalitice a oxidului de etilenă. S-a determinat stabilitatea termică a oxidului de etilenă în atmosferă de azot la temperatură de 220—340°C și în prezența catalizatorilor de argint. S-a cercetat oxidarea oxidului de etilenă la temperatură de 260—320°C și s-a demonstrat că în aceste condiții ecuația cinetică a reacției, indicată în literatură, nu este valabilă. Scăderea gradului de selectivitate a reacției de oxidare, care are loc la temperaturi de peste 260°C, nu constituie o consecință a descompunerii termice a produselor de reacție. Gradul de oxidare a oxidului de etilenă crește proporțional cu temperatura și cu scăderea presiunii curentului de gaze.

Wasilewski, J. și Gawdzik, A., Przem. Chem., **55**, nr. 7, iul. 1976, p. 357—358.

Reducerea catalitică a sulfoxidului de către sistemul brom — acid bromhidric. Recent s-a stabilit că ioni de halogenură catalizează transpoziția de tip Stevens la S-alchil-S-fenil-N-*p*-tosilsulfilimină în dimetilsulfoxid sau N,N'-dimetilformamidă. S-a constatat că la folosirea drept solvent a dimetilsulfoxidului acesta este redus.

În articol se prezintă studiul reducerii dimetilsulfoxidului catalizată de acizi halogenați sau halogeni. Dintre acizii halogenați sau halogeni cel mai eficace este acidul bromhidric sau bromul.

Descompunerea catalitică, deși mai lentă, s-a observat și la alți sulfoxizi, ca dietil- sau tetrametilensulfoxid; ea este foarte lentă la dialchil- și alchilarilsulfoxid.

Reacția cu brom se face în etape, formînd „un ciclu de oxidare — reducere între brom — acid bromhidric și dimetilsulfoxid-dimetilsulfură. Se discută influența unui adaos de dimetilsulfură și a unor săruri asupra vitezei de reducere.

Aida, T., Akasaka, T., Furukawa, N. și Oae, S., Bull. Chem Soc. Japan, **49**, nr. 4, apr. 1976, p. 1117—1121.

Sinteza și cuaternarea unor piridinaldoxim-alchileteri. După procedee cunoscute au fost sintetizate noi piridinaldoxime care apoi au fost identificate analitic. Aceste produse au fost trecute în săruri cuaternare prin tratare cu agenți de alchilare mono- și bifuncționali. Pentru obținerea unor săruri de piridiniu biscuaternare simetrice cu punte formaldehidă-acetal au fost modificate metodele cunoscute. Adecvată s-a dovedit folosirea α,α-diioddimetileterului rezultat din reacția dintre α,α-diclordimetileter și iodură de sodiu.

Noile substanțe au fost testate cu privire la toxicitatea lor.

Gündel, W. H., Hoose, J. și Jenter, Chr., Arzneim-Forsch. (Drug. Res.) **26**, nr. 7, iul. 1976, p. 1273—1275.

ANTIDĂUNĂTORI

Dependența activității biologice și a biodegradabilității analogilor DDT de structura acestora. Se prezintă o analiză calitativă a proprietăților toxice și a capacității de biodegradare a analogilor enzimatici ai DDT-ului, din care rezultă întreaga complexitate a problemelor legate de utilizarea acestor compuși pentru combaterea insectelor. În special, apar probleme legate de poluarea biosferei, datorită acumulării insecticidelor sau a produselor de descompunere a acestora. S-a constatat apariția unui sinergism funcțional al insecticidelor, datorită unor compuși care duc la blocarea enzimelor biodegradante. Acest fenomen permite selecționarea unor tipuri de insecticide, care, deși posedă o toxicitate redusă, pot fi sinergizate cu ușurință, servind apoi drept insecticide.

Karminski, W. și Olszanowski, A., Przem. Chem., **55**, nr. 7, ul. 1976, p. 349—353.

LACURI ȘI VOPSELE

Caracterizarea, prin măsurători de adsorbție și de desorbție, a suprafeței bioxizilor de titan și bioxizilor de titan tratați. Au fost studiate adsorbția și desorbția apei și benzenului pe pigmenți de bioxid de titan: trei în modificație rutil — pur și cu suprafața modificată — și unul în modificația anatas. S-a constatat că în toate cazurile apa se găsește în trei stări de adsorbție, iar benzenul în două stări. Energiile de activare pentru desorbția apei sînt egale; în cazul benzenului, energia de activare pentru desorbția din a doua stare de adsorbție este mai mare la anatas decît la rutil.

La doi pigmenți de rutil de vîrste diferite, tratați cu SiO_2 și Al_2O_3, inițial cele două specii de centre de adsorbție sînt acoperite cu un strat de SiO_2—Al_2O_3; cu timpul, însă, una din aceste specii de centre este eliberată de stratul de SiO_2—Al_2O_3.

Energia de adsorbție pentru apă este mai mare la pigmenții netratați decît la cei tratați.

Din corelația stabilită între volumul de sedimentare în apă a celor patru pigmenți de TiO_2 și căldura de desorbție rezultă că: cu cît cresc cantitatea de apă ireversibil adsorbită și energia de activare pentru desorbție, cu atît descresc tendința de aglomerare și volumul de sedimentare.

Hellnrig, G., Farbe Lack, **82**, nr. 7, iul. 1976, p. 582—588.

Aditivi pentru vopsele și cleiuri. Există un mare număr de aditivi care se folosesc în vederea îmbunătățirii calității vopselelor și cleiurilor. În articol sînt citați aditivii indicați, ca: agenți de dispersie și de udare, agenți de îngroșare și agenți care măresc tixotropia, agenți antispumanți și agenți de îmbunătățire a adezivității. Sînt citate de asemenea substanțe care împiedică formarea unei pelicule întărite la suprafața vopselei, ca și alte fenomene nedorite care iau naștere la suprafața unor anumite vopsele. Pentru fiecare caz în parte se dau amănunte asupra cantităților de aditivi necesare pentru a obține calitatea dorită.

Stoeger, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **102**, nr. 11, iul. 1976, p. 313—316.

CHIMIE ANALITICĂ

Studiul extracției metalelor sub formă de carbonați complecși. Un mare număr de metale ca: U, Be, Sc, Cu, Fe, Th, Co și altele, formează cu ionii carbonat complecși anionici, purtînd diferite sarcini negative de diferite valori.

S-a cercetat extracția complecșilor cu carbonații de Fe^{3+}, U^{4+}, Sc, Cu^{2+}, Th, Co^{3+} în soluții cloroformice ale aminelor primare, secundare, terțiare și ale bazelor cuaternare de amoniu. Pentru majoritatea metalelor cercetate, rezultate optime s-au obținut în cazul folosirii alchilaminelor primare. Ionul U^{4+} se extrage bine cu amine primare, secundare și cu sărurile bazelor cuaternare de amoniu, iar ionul Fe^{3+} se extrage cu *n*-decilamina sub formă de asociat cu formula $(C_{10}H_{21}NH_3)_3$. $Fe(CO_3)_3$.

Șevciuk, I. A., Simonova, N. T., Konovalenco, L. I., Simirnova, L. M., și Saghirova, L. S., J. Analit. Him., **31**, nr. 7, iul. 1976, p. 1289—1293.

Extracția radiochimică a cuprului cu metal-dietilditiocarbamați. Pentru a evita interferențele la determinarea cuprului prin metoda activării cu neutroni, este necesar ca el să fie izolat de elementele interferente. Cuprul poate fi extras cu dietilditiocarbamat de bismut, $Bi(DDC)_3$, sau cu dietilditiocarbamat de zinc, $(Zn(DDC)_2$, în cloroform, din soluții apoase care conțin acizi în concentrație de 1n pînă la 5n (după acidul folosit). În cele mai multe cazuri, un timp de 1 minut este suficient pentru o extracție cantitativă. Cuprul poate fi trecut apoi în faza apoasă printr-o extracție cu o soluție de H_2SO_4 0,1n. Extracția este selectivă cu excepția Au^{3+}, Tl^{3+}, Hg^{2+} și Ag^{+}, elemente care nu împiedică însă determinarea ulterioară a cuprului. Metoda a fost aplicată pe materiale geologice și biologice activate cu neutroni, cu bune rezultate. În articol sînt date descrierea procedeului cît și rezultatele analizelor unor probe standard.

Bajo, S. și Wittenbach, A., Anal. Chem., **48**, nr. 6, mai 1976, p. 902—905.

Studiul și utilizarea în chimie analitică a sistemelor cu trei componente citrat-cupru-calciu (magneziu). S-a cercetat formarea complecșilor cuprului și a metalelor alcalino-pămîntoase cu alte metale în soluții de citrat. S-a stabilit că în urma introducerii ionilor de Mg, Ca, Sr, Ba în soluții alcaline de citrat are loc o deplasare a spectrelor de fotoabsorbție în sensul lungimilor de undă mai mici. Folosind metoda raporturilor molare și a seriilor izomolare, s-au stabilit raporturile dintre componente în complecșii cupru : magneziu : citrat (1:1:3) și cupru : calciu : citrat (1:1:2).

Au fost puse la punct metodele indirecte de dozare fotocolorimetrică a calciului și magneziului în prezența cuprului.

Peatniţki, I. V., și Gluşcenko, L. M., J. Analit. Him., **31**, nr. 6, iun. 1976, p. 1109—1113.

Determinarea fotometrică cu extracție și îmbogățirea rodiului (III) cu feniltetrazolin-5-tion. Pentru determinarea platinei și osmiului, ca și pentru îmbogățirea acestora din amestecuri, a fost utilizat 1-feniltetrazolin-5-tion (PTT). În lucrare s-a aplicat același procedeu și pentru determinarea rodiului. Prin tratarea unei soluții care conține rodiu, cu o soluție de 1% reactiv în 0,2 n NaOH, se obține prin încălzire un precipitat galben, care se poate extrage ușor în benzen, cloroform și alți solvenți. Determinarea spectrofotometrică are loc apoi dintr-o soluție 0,1—3 n de HCl și în prezența unui exces de reactiv. Dintr-o singură extracție se obțin 85—91% din conținutul de rodiu. Elementele Pt, Pd, Se, Te, Cu, în concentrații de 1:1, pot da erori de 5—9%. Aurul deranjează în cantități mai mari de peste 10 ori cantitatea de Rh; în schimb ruteniul deranjează chiar în cantități mici.

Raduşev, A. V., Prochorenko, E. N., și Köthe, J., Z. Chem. (Leipzig), **16**, nr. 6, iun. 1976, p. 234—235.

Determinarea hidrogenului sulfurat în concentrații de p.p.b. în aer, prin titrare potențiometrică, folosind ca indicator un electrod selectiv pentru ionul de sulfură. În articol se descrie determinarea prin titrare potențiometrică a H_2S în aer în cantități de p.p.b.. Absorbția H_2S se face prin trecerea aerului printr-un dispozitiv de absorbție ce conține o soluție apoasă de NaOH și 0,1 m acid ascorbic. Titrarea are loc cu o soluție de $CdSO_4$, utilizînd ca indicator electrodul selectiv pentru ionul de sulfură. Precizia metodei, controlată pe probe standard de H_2S, în concentrații variind de la 50 la 1000 p.p.b., este foarte bună dacă titrarea are loc în mai puțin de două ore de la absorbția H_2S. S-a constatat de asemenea că prezența NO_2, SO_2 sau O_3 nu interferă.

Ehman, D. L., Anal. Chem. **48**, nr. 6, mai 1976, p. 918—920.

Determinarea urmelor de vapori poluanți periculoși în atmosfera ambiantă prin cromatografie în fază gazoasă/spectrometrie de masă/computer. Substanțele poluante în fază gazoasă conținute în atmosfera ambiantă au fost colectate prin concentrarea lor pe o substanță adsorbantă — Tenax GC (Polimerul 2,6-difenil-*p*-feniloxidului). Vaporii adsorbiți sînt liberați apoi prin încălzire și analizați cu un cromatograf capilar gaz-lichid, cuplat cu un spectrometru de masă. Datele obținute sînt înregistrate și prelucrate de un computer. Au fost identificate astfel 21 de hidrocarburi halogenate, între care clorura de vinil și tricloretilena, ca și numeroși compuși cu oxigen, sulf, azot și siliciu.

Pellizzari, E. D., Bunch, J. E., Berkley, R. E., și McRae, J., Anal. Chem., **48**, nr. 6, mai 1976, p. 803—807.

Situația actuală a chimiei analitice a poluării aerului. Datorită importanței prevenirii poluării atmosferice, în ultimii ani chimia analitică și tehnica de măsurare au evoluat mult și în acest domeniu.

La procedeele analitice manuale, se utilizează în general metodele fotometrice. Analizoarele automate de gaze se bazează pe principiile proceselor fizice și chimice. Principiile analitice cel mai frecvent folosite sînt: fotoabsorbția selectivă, colorimetria, conductometria, coulometria, chimioluminescența, cromatografia, absorbția atomică și spectroscopia de emisie. În articol se mai trec în revistă metodele de calibrare, de etalonare și de standardizare utilizare în chimia analitică a poluării atmosferice. În încheiere se semnalează tendința manifestată în toate țările de a se trece de la determinările de mare precizie, dar în puncte izolate, la rețele din mai multe puncte de luare de probe.

Kertész, M., Magy. Kém. Lapja, **36**, nr. 3, mart. 1976, p. 133—139.

Dezagregarea și analiza materialelor oceanice refractare, în suspensie. Ținînd seama de faptul că suspensiile din apa oceanelor sînt în general în cantități mai mici de 20 μg/l, s-a pus la punct o nouă tehnică de lucru care să evite impurificările datorate atît reactivilor, cît și atmosferei înconjurătoare. Pentru dezagregarea probelor de suspensii, reținute pe un filtru special, se utilizează o bombă confecționată în întregime din teflon, dezagregarea avînd loc în afara contactului cu aerul. Acizii utilizați, (HCl, HNO_3 și HF) sînt de înaltă puritate și adăugați pe rînd, în cantități cît mai reduse, fiecare tratare fiind efectuată alternativ în apă fierbinte la 90—100°C, urmată de o răcire la —45°C. După dezagregare s-au determinat Al, Fe, Mn, Ca și Mg cu spectrometrul de absorbție atomică, iar Si fotocolorimetric sub forma complexului silicomolibdenic. Metoda a fost controlată pe probe etalon de argile și aplicată la mai multe sute de probe de suspensii.

Eggimann, D. W., și Betzer, P. R., Anal. Chem., **48**, nr. 6 mai, 1976, p. 886—890.

APE REZIDUALE

Extracția fenolului din apele reziduale din producția acidului salicilic într-o coloană de extracție pulsatoare. S-a cercetat procesul de extracție a fenolului din apele reziduale din producția acidului salicilic într-o coloană de extracție umplută cu inele Raschig, prevăzută cu un

sistem mecanic pentru producerea unei mişcări de pulsaţie în lichidul din coloană.
Folosind drept agent de extracţie benzenul, în condiţii de funcţionare optime, randamentul de extracţie a fenolului este cu mult mai ridicat decît cel în coloanele de extracţie obişnuite, fiind de 98—99,8%.

Tyezkowski, A., Rzyski, E. şi Mroczek, S., Przem. Chem., **55**, nr. 7, iul. 1976, p. 371—372.

Întrebuinţarea oxigenului pentru tratarea apelor reziduale determină o economie de energie. Tratarea apelor reziduale din industria petrochimică prin sisteme care întrebuinţează oxigen este mai avantajoasă din punctul de vedere al consumului de energie, în comparaţie cu sistemele convenţionale care întrebuinţează aer. Se descrie sistemul UNOX, se fac referiri la producerea de oxigen, la proiectarea sistemului şi se analizează comparativ cele două sisteme (cu oxigen, cu aer).

Gyger, R. F. şi Doerflein, E. L., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 7, iul. 1976, p. 96—100.

DIVERSE

Substanţe humice naturale ca complecşi donor-acceptor ε. S-a constatat că acizii humici naturali manifestă calităţi atît de donor ε cît şi de acceptor ε. Pentru demonstrarea existenţei complecşilor donor-acceptor ε ca elemente constitutive, dar variabile, ale substanţelor humice s-au adăugat un donor străin, respectiv un acceptor străin pentru a trece sistemul într-o stare mai staţionară. Dovezile au fost aduse de spectrele în UV şi IR ale substanţelor humice cu adaos de donor, respectiv de acceptor. Alte indicaţii au fost obţinute prin analizarea extractelor de substanţe humice prin cromatografie pe strat subţire, precum şi după date e de măsurători electrice.
Se discută posibilitatea separării sistemului de substanţe humice cu ajutorul unor solvenţi organici. Pentru anumite substanţe humice sînt indicate energiile de ionizare limită şi afinităţile pentru electron drept caracteristici semicalitative.

Ziechmann, W., şi Wakil, M., Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie, **29**, nr. 7, iul. 1976, p. 297—302.

Eliberarea substanţei active dintr-o formă de medicament cu viteză constantă de eliberare. Pentru cele mai multe medicamente, eliberarea dirijată a substanţei active dintr-o formă de medicament este o metodă propice pentru obţinerea unui efect retard.

Pe baza legii de difuziune a lui Fick s-a stabilit o formă de medicament cu eliberare constantă a substanţelor active. Această formă este alcătuită din: 1. o manta inertă şi poroasă care îşi menţine forma în mediul în care se produce cedarea substanţei active; 2. un nucleu format din substanţa activă, solubilă în apă. S-a constatat că tablete făcute, folosind drept nucleu: clorură de potasiu, salicilat de sodiu, clorhidrat de orfenandrină, clorhidrat de efedrină, sulfamidă, iar drept material de manta: copolimer clorură de vinil — acetat de vinil, copolimer clorură de viniliden-acrilonitril, esteri ai acidului polietilentereftalic, polietilenă, manifestă in vitro o viteză constantă de eliberare. Aceasta depinde de forma geometrică, structura poroasă şi proprietăţile fizico-chimice ale materialului care formează mantaua, respectiv nucleul, şi este independentă de condiţiile mediului în cazul cînd solubilitatea substanţei active este independentă de mediu.

Încercările au arătat că, sub influenţa factorilor tehnologici, este posibilă dirijarea eliberării de substanţă activă din medicamente în formă de tablete.

Lerk, C. F., Bolink, W. Y, şi Zuuman, K, Pharm., Ind., **38**, nr. 6, iun. 1976, p. 561—566.

Carburanţi cu un conţinut redus de plumb. Se propune o nouă soluţie pentru reducerea sau eliminarea compuşilor cu plumb din benzine, care constă în folosirea eterului metil-*terţ*-butilic şi a alcoolului butilic secundar drept componente ale benzinelor. Se prezintă grafic şi tabelar rezultatele cercetării calităţilor antidetonante, proprietăţilor fizico-chimice, performanţa motorului, economia de carburant şi caracterul poluant al gazelor de eşapament. Carburanţii care conţin componentele arătate au bune proprietăţi antidetonante, măresc puterea motorului, reduc consumul şi emisia de oxid de carbon. Întrebuinţarea lor în motoarele de automobil nu necesită modificarea sistemelor de alimentare şi combustie.

Csikos, R., Pallay, I., Laky, J., Radcsenko, E. D., Englin, B. A., şi Robert, J. A., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 7, iul. 1976, p. 121—125.

Economisirea de energie printr-o proiectare mai îngrijită. În industriile de prelucrare a hidrocarburilor, printr-o mai bună selectare a materialelor, a echipamentelor şi a proceselor, există mari posibilităţi de economisire a energiei. Se prezintă unele aspecte privind: cuptoarele şi eficienţa lor, pompe şi compresoare, procese de fracţionare, aparatura de măsură şi control, izolaţii e şi datele tehnice. Se dau două exemple de calcul, unul pentru o coloană de fracţionare, iar altul pentru o izolaţie termică.

Duckham, H. şi Fleming, J., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 7, iul. 1976, p. 78—84.

Autoaprinderea — o cauză a incendiilor din industria petrolieră. Se discută cauzele care pot provoca incendiile spontane în instalaţiile din industria petrolieră. Se prezintă bazele teoretice ale procesului de autoaprindere şi o clasificare a produselor supuse autoaprinderii, printre care se numără: produse de origine vegetală (lemn, turbă ş.a.); cărbunii; uleiurile şi răşinile; diferite substanţe şi amestecuri chimice, între care şi cele piroforice propriuzise, cum sînt FeS şi Fe_2S_2.

Lubas, J., Nafta, **32**, nr. 6, iun. 1976, p. 205—209.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 - 29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BNR.S.R., filiala sectorului 1; abonamente si comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 1 1226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti. România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene: teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publi care memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* ale autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea.introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita considerațiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie și) titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărului volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

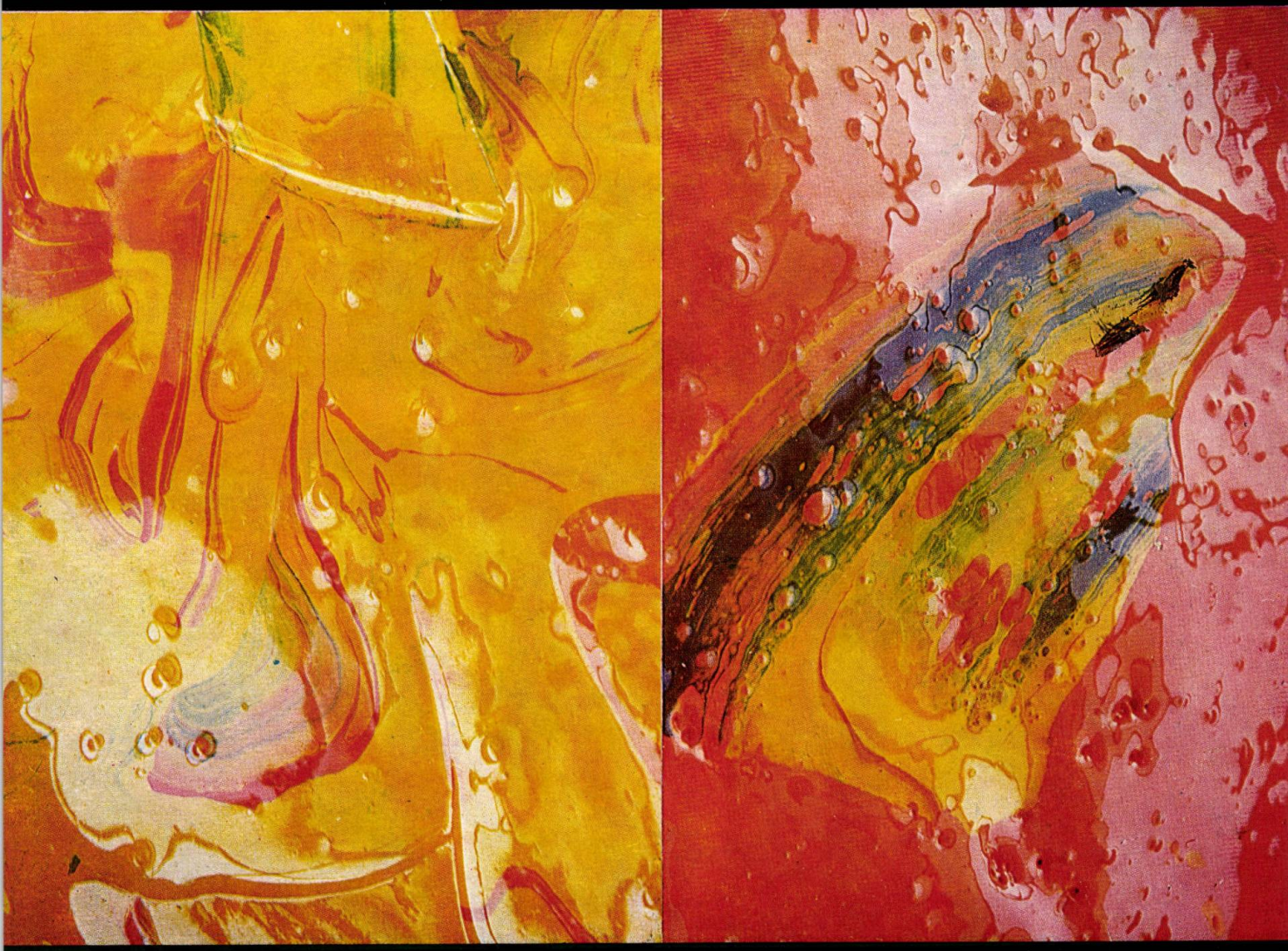
7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7 București.**

O simbioză fericită: medicamente+coloranți=

SINTOFARM



Întreprinderea de medicamente și coloranți « SINTOFARM »
București, str. Ziduri între vii nr. 22

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, bd. Ion Șulea nr. 246

Exportator: CHIMIMPORTEXPORT
Bd. Republicii nr. 10 ✧ Telefon: 16 06 36 ✧ Telex: 011184, 011185
București — ROMÂNIA

„Stela" de azi are perspective spectaculoase de dezvoltare, cu preocuparea permanentă de ridicare a nivelului tehnic și de îmbunătățire a calității produselor.
În acest cincinal producția de articole chimice de uz casnic va cunoaște o puternică dezvoltare.
Întreprinderea de săpun „Stela" și-a cîștigat un bun renume în țară fiind totodată bine cunoscută și peste hotare. Diversele sale săpunuri de rufe cu 72% acizi grași, săpunuri fine de toaletă, stelacid sînt deosebit de apreciate de beneficiarii externi din peste 25 de țări. Deosebit de semnificative în acest sens sînt MEDALIA DE AUR decernată la Tîrgul internațional de chimie INCHEBA'74 pentru săpunul „Mamaia", precum și numeroase *Diplome de onoare* atribuite cu ocazia diferitelor ediții ale aceluiași tîrg pentru săpunurile „Catifelin", „Vraja", „Stela Grand Luxe", „Stela" lichid etc.

Entuziaștii purtători ai ecusonului Întreprinderii „Stela", în permanentă căutare de soluții și metode noi, nu se mulțumesc cu rezultatele obținute, ceea ce cum se știe, este un puternic stimulent spre progres.

Întreprinderea de săpun „STELA"
București, șos. Colentina nr. 54

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, bd. Ion Șulea nr. 246

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
Bd. Republicii nr. 10
Telex: 011184,011185
Telefon: 16 06 36
București — ROMÂNIA

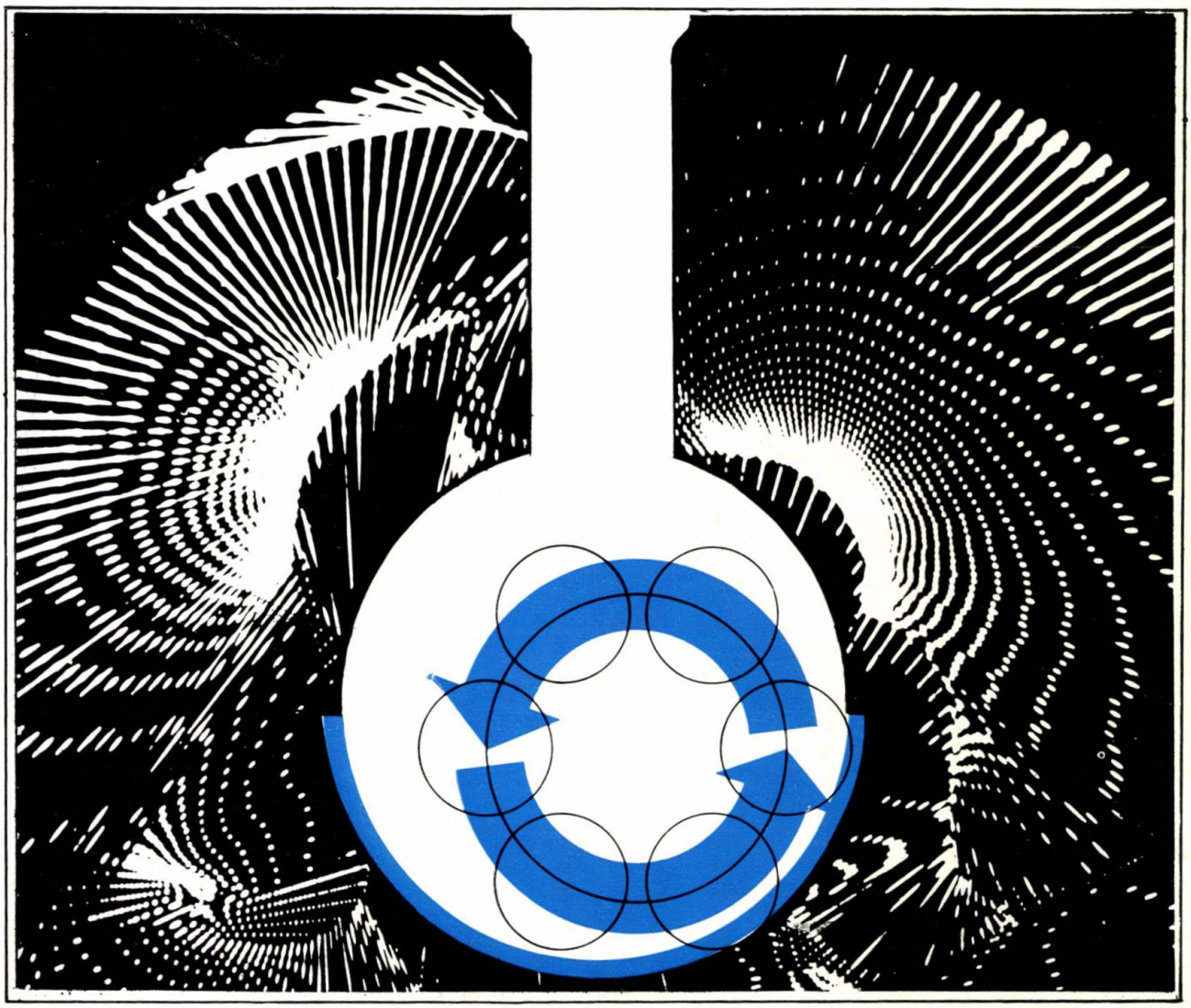
APROPIINDU-SE DE CENTENARUL INFIINȚĂRII SALE...
„STELA" NU DĂ SEMNE DE OBOSEALĂ

Cînd a fost fondată în anul 1884, fabrica „Stela", avea în profil săpun de rufe, lumînări, cremă de ghete, cerneluri... Cu timpul, preponderentă a devenit fabricarea săpunurilor.

Drumul fabricii „Stela" spre întreprinderea modernă de azi a fost jalonat de cîteva momente deosebit de importante:

- înființarea secției de glicerină cu modernizarea ei ulterioară;
- darea în folosință a secției (unice în țară) pentru producția de stearină și oleină;
- construirea secției de săpun de toaletă;
- modernizarea secției de fierbere a săpunului și prelucrare a apelor glicerinoase;
- perfecționarea secției de producere a prafului de curățat;
- inaugurarea instalației de scindare a grăsimilor;
- introducerea instalației de prelucrare a săpunului de toaletă;
- montarea liniilor de prelucrare pentru săpunuri de rufe și de toaletă;
- punerea în funcțiune a Fabricii de chimizare a grăsimilor.

Comasarea Fabricii de medicamente «Sintofarm» cu Uzina chimică «Getica» a dat ființă în anul 1969 Întreprinderii de medicamente și coloranți «Sintofarm» care astăzi înregistrează o dezvoltare rapidă și complexă.
Anii existenței acestei întreprinderi sînt ani de diversificare treptată a sortimentelor, de creștere importantă a producției globale, de îmbunătățire substanțială a calității.
Porțile întreprinderii sînt larg deschise progresului tehnic ceea ce se resimte în calitatea superioară a produselor noi și a celor existente. Mersul acestei unități în pas cu vremea este marcat de construirea unei instalații pilot universale, cu scopul de a asigura condiții tehnice superioare în asimilarea și industrializarea produselor noi.



Încă un pilon al tehnicii moderne la «Sintofarm» în secția de medicamente — o instalație pilot pentru substanțe luminiscente — ce urmează să înlocuiască importul de luminofori pentru tuburile de joasă și medie presiune, a fost recent dată în exploatare.
Numeroase medicamente și coloranți fabricați la «Sintofarm» sînt competitivi pe plan mondial. Deosebit de grăitor în acest sens este faptul că produsele întreprinderii sînt livrate în 34 țări în aproape toate continentele lumii.

«Sintofarm» produce o serie de medicamente (anestezice, analgezice, antitermice, antireumatice, antidiabetice și altele) cunoscute și apreciate pentru efectul lor terapeutic: Paracetamol, Fenilbutazonă, Scobutil, Clofibrat, Tolbutamid, Nefrix, Saprosan etc.

Marca «Sintofarm» este înscrisă de asemenea pe unele tipuri de coloranți (direcți, direcți rezistenți la lumină, acizi, de sulf stilbenici, de developare), indulină, înălbitori optici și rășini epoxidice.

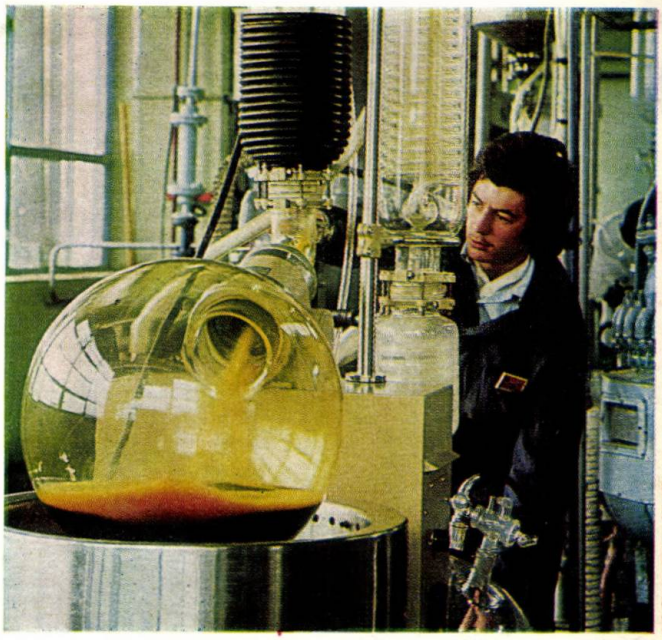
Mărind continuu volumul de mărfuri destinate exportului și propunîndu-și să reducă corespunzător importurile, «Sintofarm» joacă un rol din ce în ce mai important în industriile medico-farmaceutică, textilă, de detergenți, de hîrtie ș.a.

TERAPIA —pionierul sintezei organice de medicamente din România

Întreprinderea își are începuturile în Laboratorul «TERAPIA» fondat în anul 1920. Trecînd prin diverse faze organizatorice ea s-a transformat într-o unitate profilată pe dezvoltarea producției de substanțe medicamentoase obținute pe baza sintezei chimice organice.

Înființarea Institutului de cercetări chimico-farmaceutice și în special al filialei acestuia din Cluj-Napoca a deschis o eră nouă în evoluția întreprinderii. A fost construită o stație pilot pentru sinteza *Cloramfenicolului — primul antibiotic de sinteză obținut în țara noastră (1960)*. Ca urmare a fost realizat *primul pavilion de sinteză organică de medicamente din România*. În afară de Cloramfenicol, «Terapia» a început producția hidrazidei acidului izonicotinic.

Datorită investițiilor importante potențialul economic al întreprinderii este în permanentă evoluție. În cincinalul 1976—1980 producția globală industrială va crește într-un ritm mediu anual de 3%.



Complex designs for the most advanced technologies to meet the demand of the chemical iudustry in Romania and the world over

CHLORINATED ORGANIC PRODUCTS

★

INSECTICIDES

FUNGICIDES

★

ORGANIC PHOSPHORUS PRODUCTS

PLANT FOR THE CONDITIONING OF PHARMACEUTICALS

★

PHARMACEUTICALS FOR HUMAN AND VETERINARY USES

- Tuberculostatics
- Antipyretics
- Antibiotics
- Sulphonamides
- Vitamins
- Biological stimulatives

COSMETIC PRODUCTS

POLYAMIDE FIBRES AND YARNS
THREAD FOR CORD FABRICS
TEXTURED POLYAMIDE THREAD FOR CARPETS
POLYACRYLONITRILE YARNS
POLYESTER FIBRES AND YAR
POLYPROPYLENE FIBRES
CELLULOSE FIBRES AND YAR

★

POLYESTER SHEET
CELLOPHANE
CAPROLACTAM

PAINTS
VARNISHES
DYES
INKS

★

SYNTHETIC RESINS

★

ADHESIVES

★

POLYESTERS
EPOXY PRODUCTS
POLYMERS FOR ARTIFICIAL LEATHER

TYRES

TECHNICAL RUBBER GOODS

PROCESSED PLASTICS PRODUCTS

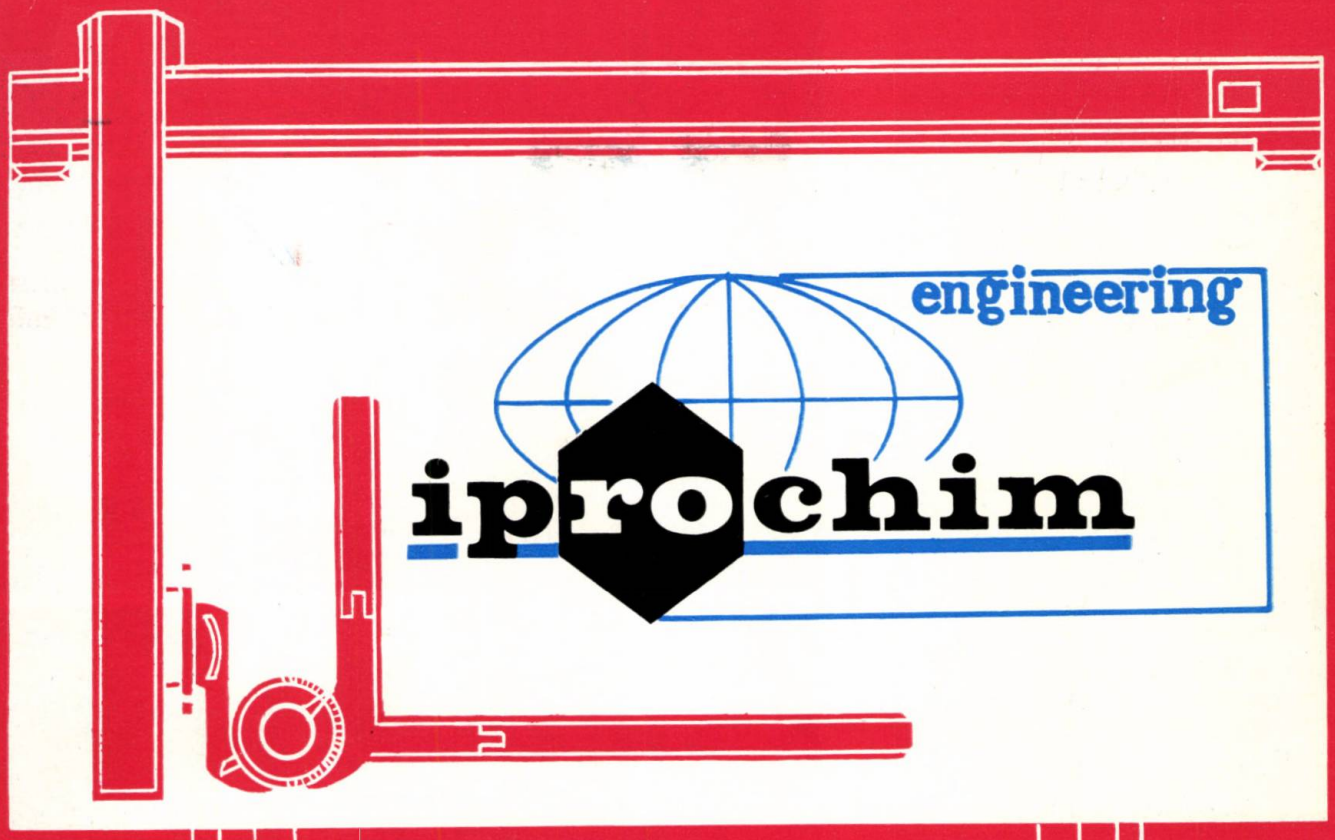
SEWAGE TREATMENT
GATHERING OF SULPHUR DIOXIDE FROM DILUTE GASES
GATHERING AND UTILIZATION OF FLUORINE CONTAINING GASES FROM THE FERTILIZER INDUSTRY
RESTRICTION OF NITROGEN OXIDES EMISSIONS FROM NITRIC ACID PLANTS

AMMONIACAL SODA
SODIUM SILICATE
BARIUM AND BORON SALTS
INORGANIC PIGMENTS
CALCIUM CARBIDE
SODIUM HYDROXIDE
CHLORINE
HYDROCHLORIC ACID
SULPHITES, SULPHATES
PHOSPHATES TECHNICAL GRADE
CALCIUM PHOSPHATE FODDER GRADE

AMMONIUM NITRATE
NITROCHALK
COMPLEX FERTILIZERS
DIAMMONIUM PHOSPHATE
GRANULATED SUPERPHOSPHATE
GRANULATED TREBLE SUPERPHOSPHATE
AMMONIA, NITRIC ACID
SULPHURIC ACID
PHOSPHORIC ACID
LIQUID SULPHUR DIOXIDE

AMINES
DETERGENTS
ALCOHOLS
FATTY ACIDS
BONE GLUE AND GELATINE
AUXILIARIES FOR THE TEXTILE, LEATHER, AND RUBBER INDUSTRIES
FURFURAL
INTERMEDIATE PRODUCTS
ANTIOXIDIZING AGENTS

CENTRAL CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE



TECHNOLOGICAL DESIGN ENTERPRISE FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

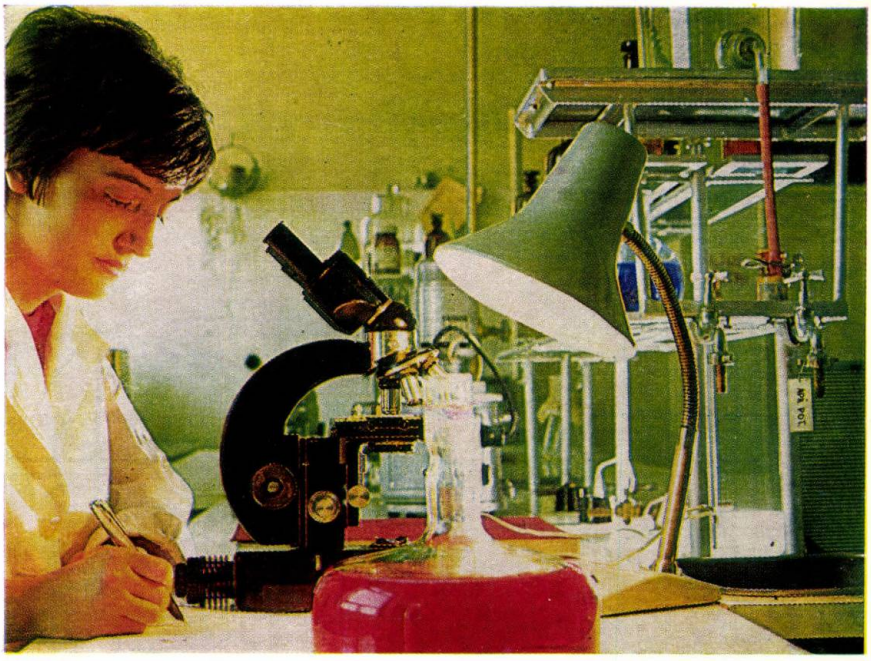
BUCHAREST – ROMANIA
32, Republicii Bvd.
Telephone: 1370 80; 16 05 10*Telex: 11741

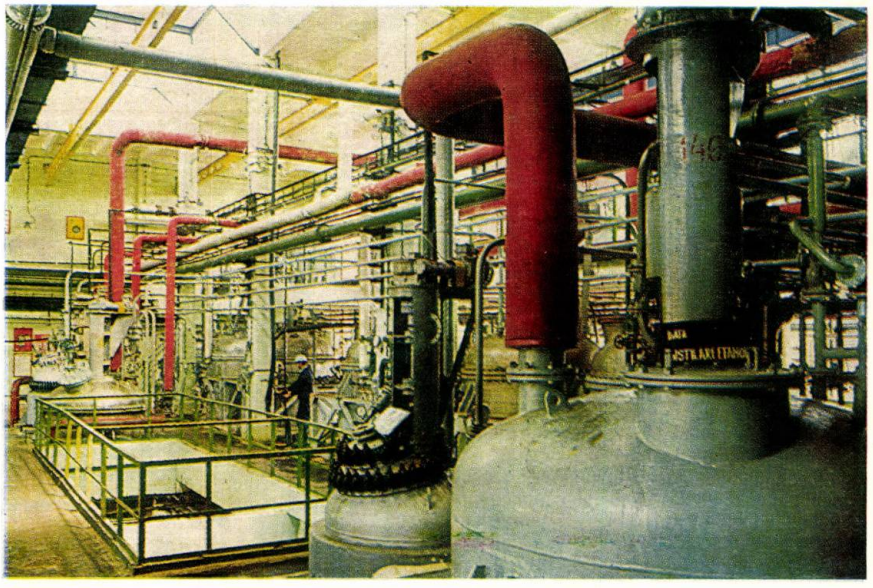
IPROCHIM

Produsele cu marca TERAPIA sînt foarte diversificate..

- antibiotice și chimioterapice
- hormoni steroizi și substanțe antihormonale
- vitamine
- antialergice, antihistaminice
- antireumatice și revulsive
- metabolice
- antitoxice
- neuropsihice
- substanțe pentru medicația sistemului hematopoietic, aparatului cardiovascular și respirator, tubului digestiv, medicația otorinolaringologică
- derivați de morfină
- produse de uz veterinar
- dezinfectante
- substanțe de contrast

Specialiștii întreprinderii de medicamente «Terapia» sînt preocupați, în permanență, de creșterea producției și ridicarea calității, de îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație existente și dotarea cu noi instalații, de asimilarea produselor noi și de reducerea importului.





Marca « Terapia » este cunoscută tot mai mult în întreaga lume prin produsele sale: Cloramfenicol, Diazepam, Ederen, Etinilestradiol, Faringosept, Glubifer, Romergan, Romparkin, Silutin, Boicil forte, Rinofug, Vitamina K, Gluconat de calciu, Dehidroepiandrosteronă, Izoniazid.

Întreprinderea de medicamente TERAPIA
Cluj-Napoca, str. Deltei nr. 5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, bd. Ion Șulea nr. 246

Exportator: CHIMIMPORTEXPORT
Bd. Republicii nr. 10
Telefon: 16 06 36; ◇ Telex: 011184, 011185
București — ROMÂNIA

RASOTHERM®

RASOTHERM®

RASOTHERM®

Aceasta este marca sticlei borosilicat fabricate în Republica Democrată Germană. Însușirile chimice și tehnice deosebite ale sticlei borosilicat RASOTHERM®

- foarte mare rezistență la coroziune
- mare rezistență termică
- absența oricărui gust sau miros
- suprafața netedă șlefuită la flacără
- transparență

recomandă acest produs pentru fabricarea conductelor din țeavă de sticlă în scopul utilizării lor timp îndelungat în industria chimică, farmaceutică, alimentară și a condimentelor precum și în domeniul sanitar. Un alt avantaj al acestui tip de sticlă îl constituie faptul că înlocuiește valoroasele metale neferoase și oțelurile superioare.
Firma noastră proiectează, livrează și montează conducte din țeavă de sticlă borosilicat RASOTHERM® sudată și îmbinată cu flanșe ZIS.

VEB KOMBINAT TECHNISCHES GLAS ILMENAU

1977 JAN

s Keramik

Glas Keramik
Volkseigener
Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen
Republik
DDR - 108 Berlin

PUBLICOM

the industrial central for refineries and petrochemistry

PLOIEȘTI · BRAZI — ROMANIA

The technical level of the twelve refineries and petrochemical complexes co-ordinated by this Central, the high quality of the products — on a par with similar products of the international market — and the suppleness shown in trade relations with foreign customers have attracted a large number of inquiries for export.

We promptly offer to supply for export through our two Foreign Trade Companies PETROLEXPORT and CHIMIMPORTEXPORT which are handling our export commitments the following products:

PETROLEUM PRODUCTS

High Grade Fuels:

- Motor gasoline, RON 90 and RON 98 grades
- Diesel oils
- Turbo-jet fuels

Low sulphur content petroleum coke

Bitumen

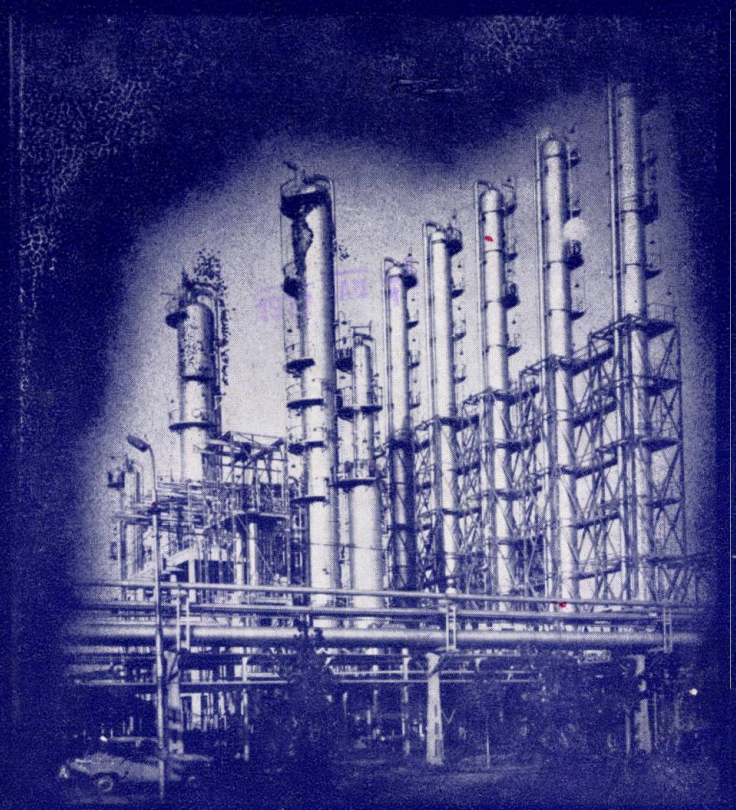
Paraffin

Lubricating oils and greases:

- Motor oils
- Gear EP oils for automatic driven and industrial equipment
- High quality turbine oils
- Hydraulic oils
- Textile oils (spindle)
- Cylinder oils
- Transformer oils
- Metal processing oils
- Lithium greases
- Vaseline, pharmaceutical grade

Aromatics:

- Benzene
- Toluene
- Xylenes (ortho-, meta- and para-)
- Ethyl-benzene



PETROCHEMICAL PRODUCTS

Phthalic anhydride
Maleic anhydride
Phenol
Acetone
Dimethylterephthalate
Choline chloride
Carbon black
Synthetic rubber SBR
Polystyrene
Polyvinylchloride
High pressure and low pressure polyethylene
Formic acid
Oxalic acid
Plasticizers
Insecticides and fungicides
Solvents
Acrylonitrile
Caustic soda
Ethanolamines
Alkylamines
Butyl acetate
Sodium acetate
Charcoal
Fatty alcohols
Perchlorovinyl
Aluminium chloride

The products of our Central are exported in more than 80 countries of Europe, Asia, Africa, and America, and trade relations are held with about 200 companies from all over the world.

Telephone: 2 04 00

Telex: 019 234, 019 325

E 1496
66

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

decembrie 1976
12
vol. 27 * pag. 1017–1112

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

Romanian Sodium and Chlorosodium Products

Romania, with its inexhaustible rock-salt reserve, is one of the main producers and exporters of sodium and chlorosodium products in the world.

SODA ASH (SODIUM CARBONATE)

- Light
- Heavy

CAUSTIC SODA (SODIUM HYDROXIDE)

- Solid
- Flakes
- Liquid

SODIUM BICARBONATE

- Food Grade
- Pharmaceutical Grade

CHLORINE

- Liquid

SODIUM DICHROMATE
SODIUM SILICATE

- Alkaline
- Neutral

These products are exported to many countries in Europe, Asia, Africa, and America through

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

CHIMIMPORTEXPORT

Foreign Trade Company

10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
● Telex: 011184, 011185 ● P.O.B.: 525
● Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1977

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

revista de chimie

*

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27 — 29, sector 5, telefon: 41 04 80, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

decembrie 1976 • 12 • vol. 27 • pag. 1017–1112

M. FLORESCU
Procese catalitice în industria chimică 1017

M. IOVU, E. VOINA şi M. BOSSANYI
Esteri ai acizilor fosforos şi fosforic. II. Sinteza unor tris(benzilfenil)fosfiţi şi tris(benzilfenil)fosfaţi 1023

T. ONCESCU şi L. DIMOFTE
Studiul cinetic asupra reacţiei dintre 5-brom-2-pentanonă şi dietilamină. I 1029

AL. WEIDENBĂCHER şi M. DIETRICH
Studiul cinetic al metilolării cicloetilenureei 1034

M. RADU
Condiţionarea pesticidelor pentru tratamente cu volum redus şi ultraredus 1038

D. TALOI
Termodinamica unor topituri din sistemul Cu-Fe-S. II 1045

O. IORDACHE
Dinamica sistemelor disperse. Stabilitatea sedimentării 1050

G. NICULESCU şi C. BUCUR
Modelarea unui sistem de reacţii mixte (paralel consecutive) 1052

M. FILIPESCU-ŢECULESCU
Modelarea fenomenelor de mişcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacţiune. III. Analiza stabilităţii fluidizării omogene 1055

L. BADEA, C. CRAIU şi A. CUTCUTACHE
Utilizarea unor diviziuni arbitrare ale procesului în modelarea bilanţurilor de materiale şi energie ale sistemelor complexe 1061

AL. I. MUSCAN
Metodă de determinare a efectului de fretare în recipiente cilindrice de presiune înaltă, înfăşurate cu straturi multiple 1064

V. RADCENCO
Studiul ireversibilităţii proceselor de lucru ale compresorului cu piston cu o treaptă. I 1070

E. PÎRLIGRAS
Protecţia climatică a produselor industriale 1074

P. MĂRCUŢĂ
Investigaţii privind posibilitatea de reţinere prin schimb ionic a compusului *p*-Rosanilina—CH_2O—SO_2 1078

B. TOMI şi C. MANOLIU
Determinarea paladiului şi a sodiului din catalizatori pe suport de alumină prin spectrofotometrie de absorbţie şi emisie atomică în flacără 1082

E. HOPÎRTEAN, P. ZUGRĂVESCU şi C. ACHIRI
Utilizarea electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv în controlul analitic industrial 1085

C. LUCA, M. PLENICEANU şi N. MUREŞAN
Electrod cu membrană lichidă pentru dozarea nichelului 1088

G. KALMUŢCHI şi M. CONRAD
Contribuţii la determinarea indicelui cetanic al combustibililor Diesel 1091

L. VLĂDESCU şi M. COSTACHE
Separarea titanului din nisipuri concentrate şi preconcentrate 1093

SCURTE COMUNICĂRI

M. CORNESCU şi C. N. ŢURCANU
Obţinerea microsferelor de hidroxid de fier prin metoda precipitării pe suport 1095

• Perfecţionarea profesională: Analiza statistică a proceselor industriale 1097 • Noutăţi pe meridiane 1102 • Din ţările socialiste 1110 • Cronică 1101 • Documentare 1111 • Recenzii 1028, 1044, 1096 • Brevete 1060, 1077, 1081, 1109 • Index alfabetic pe autori pe anul 1976 • Index alfabetic pe materii şi noţiuni pe anul 1976

Cu prilejul noului an 1977 „Revista de Chimie" urează colaboratorilor şi cititorilor săi un călduros „La mulţi ani!"

COPERTA: Întreprinderea de anvelope „DANUBIANA" — Bucureşti. Aspect interior

INHALT

FLORESCU
Katalytische Prozesse in der chemischen Industrie 1017

M. IOVU, E. VOINA, M. BOSSANYI
Ester der phosphorigen und Phosphorsäuren. II. Synthese einiger Tris (Benzilphenil) Phosphite und Tris (Benzilfenil) Phosphate 1023

T. ONCESCU, L. DIMOFTE
Kinetische Studie in bezug auf die Reaktion zwischen 5-Brom-2-Pentanon und Diäthylamin. I 1029

AL. WEIDENBÄCHER, M. DIETRICH
Kinetische Untersuchung der Cykloäthylharnstoff-Methylolierung 1034

M. RADU
Konditionierung der Pestizide für Behandlungen mit vermindertem und stark vermindertem Volumen 1038

D. TALOI
Thermodynamik einiger Schmelzen aus dem Cu-Fe-S-System. II 1045

O. IORDACHE
Dynamik angeordneter Systeme. Setzungsstabilität 1050

G. NICULESCU, C. BUCUR
Modellierung eines Systems der gemischten Reaktionen (In der Folge paralell) 1052

M. FILIPESCU-ŢUECULESCU
Modellierung der Bewegungserscheinungen in der Wirbelschicht aufgrund der Mechanik kontinuierlicher Medien in Wechselwirkung. III. Analyse der Stabilität der homogenen Verflüssigung 1055

L. BADEA, C. CRAIU, A. CUTCUTACHE
Anwendung willkürlicher Divisionen des Prozesses in der Modellierung der Material- und Energiebilanzen komplexer Systeme 1061

AL. I. MUSCAN
Methode zur Bestimmung des Aufschrumpfungseffekts in zylindrischen vielschichtig eingemantelten Hochdruckgefässen 1064

V. RADCENCO
Untersuchung der Umkehrbarkeit der Arbeitsprozesse des einstufigen Kolbenverdichters. I 1070

E. PÎRLIGRAS
Witterungsschutz industrieller Erzeugnisse 1074

P. MĂRCUŢĂ
Untersuchungen in bezug auf die Rückhaltmöglichkeit der Verbindung p-Rosanilin-CH_2O-SO_2 durch Ionenaustausch 1078

B. TOMI, C. MANOLIU
Nachweis des Palladiums und Natriums in Katalysatoren auf Aluminiumträger durch Absorbtions-Spektrophotometrie und atomarer Flammemission 1082

E. HOPÎRTEAN, P. ZUGRĂVESCU, C. ACHIRI
Verwendung der Elektrode mit flüssiger selektiver Nitratmembrane in der industriellen analytischen Kontrolle 1085

C. LUCA, M. PLENICEANU, N. MUREŞAN
Elektrode mit flüssiger Membrane für Nickel 1088

G. KALMUŢCHI, M. CONRAD
Beiträge zur Bestimmung der Ketonzahl der Dieseltreibstoffe 1091

L. VLĂDESCU, M. COSTACHE
Abtrennung des Titans aus konzentrierten und vorkonzentrierten Sanden 1093

KURZEFERATE

M. CORNESCU, C. N. ŢURCANU
Herstellung von Mikrokugeln auf Eisenhydroxyd durch das Ausfällungsverfahren auf Träger 1095

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, România C.P. 2010

SOMMAIRE

M. FLORESCU
Les processes catalytiques dans l'industrie chimique 1017

M. IOVU, E. VOINA, M. BOSSANYI
Esters des acides phosphoreux et phosphorique. II. La synthèse de certains tris (benzylphényl) phosphites et tris (benzylphényl) phosphates 1023

T. ONCESCU, L. DIMOFTE
Etude cinétique de la réaction entre le 5-brome-2-pentanone et la diéthylamine. I 1029

AL. WEIDENBÄCHER, M. DIETRICH
Etude cinéthyque de la méthylolation de la cycloéthylènurée 1034

M. RADU
Le conditionnement des pesticides pour des traitements à volume réduit et ultraréduit 1038

D. TALOI
La thermodynamique de certaines coulées du système Cu-Fe-S. II 1045

O. IORDACHE
La dynamique des systèmes dispersés. La stabilité de la sédimentation 1050

G. NICULESCU, C. BUCUR
Le modelage d'un système de réactions mixtes (parallèles-consécutives) 1052

M. FILIPESCU-ŢECULESCU
Le modelage des phénomenès de mouvement en couche fluidifiée sur la base de la mécanique des milieux contenus en interaction. III. L'analyse de la stabilité de la fluidisation homogène 1055

L. BADEA, C. CRAIU, A. CUTCUTACHE
L'utilisation de certaines divisions arbitraires du processus dans le modelage des bilans de matériaux et d'énergie des systèmes complexes 1061

AL. I. MUSCAN
Méthode pour déterminer l'effet de frettage dans des récipients cylindriques de haute pression enroulés aux couches multiples 1064

V. RADCENCO
Etude sur l'irreversibilité des produssus de travil du compresseur à piston à une marche. I 1070

E. PÎRLIGRAS
Protection climatique des produits industriels 1074

P. MĂRCUŢĂ
Investigations concernant la possibilité de rétention par échange ionique du composé p-Rosaniline-CH_2O-SO_2 1078

B. TOMI, C. MANOLIU
Détermination du palladium et du sodium des catalyseurs sur support d'alumine par spectrophotométrie d'absorption et émission atomique à flamme 1082

E. HOPÎRTEAN, P. ZUGRĂVESCU, C. ACHIRI
L'utilisation de l'électrode-membrane liquide nitrate-sélectif dans le contrôle analytique industriel 1085

C. LUCA, M. PLENICEANU, N. MUREŞAN
Electrode à membrane liquide pour nickel 1088

G. KALMUŢCHI, M. CONRAD
Contributions à la détermination de l'indice cétanique des combustibles Diesel 1091

L. VLĂDESCU, M. COSTACHE
La séparation du titane des sables concentrés et préconcentrés 1093

BREVES COMMUNICATIONS

M. CORNESCU, C. N. ŢURCANU
L'obtention des microsphères d'hydroxyde de fer par la méthode de la précipitation sur support 1095

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, România, C.P. 2010

CONTENTS

M. FLORESCU

Catalytical Processes in the Chemical Industry 1017

M. IOVU. E. VOINA, M. BOSSANYI

Esters of Phosphorous and Phosphoric Acids. II. The Synthesis of Some Tris (Benzylphenyl) Phosphites and Tris (Benzylphenyl) Phosphates 1023

T. ONCESCU, L. DIMOFTE

A Kinetic Study of the Reaction between 5-Brome-2-Pentanone and Diethylamine. I. 1029

AL. WEIDENBÄCHER, M. DIETRICH

A Kinetic Study of the Methylolation of the Cycloethylurea 1034

M. RADU

The Conditioning of Pesticides for Treatments with Reduced and Ultrareduced Volume 1038

D. TALOI

The Thermodynamics of Some Melts of the Cu-Fe-S System. II 1045

O. IORDACHE

Dynamics of Dispersed Systems. The Settling Stability 1050

G. NICULESCU, C. BUCUR

The Modelling of Movement Phenomena in the Fluidified Layer on the Basis of the Mechanics of Continuous Media in Interaction. III. The Analysis of Homogeneous Fluidization Stability 1052

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

The Modelling of the Movement Phenomena in the Fluidized Layer on the Basis of the Mechanics of Continuous Media in Interaction. III. The Analysis of the Stability of Homogenous Fluidization 1055

L. BADEA, C. CRAIU, A. CUTCUTACHE

Utilization of Process Arbitrary Divisions in Modelling of Material and Energy Balances of Complex Systems 1061

AL. I. MUSCAN

A Method of Determining the Binding Effect in High-Pressure, Cylindrical Receivers Wrapped in Multiple Layers 1064

V. RADCENCO

The Study of the Work Processes Irreversibility of the Compressor with one-Sstep Piston. I 1070

E. PÎRLIGRAS

The Climatic Protection of Industrial Products 1074

P. MĂRCUŢĂ

Research into the Possibility of Retaining through Ion Exchange the p-Rosaniline-CH_2O-SO_2 1078

B. TOMI, C. MANOLIU

Determination of Palladium and Sodium in Catalysts Supported on Alumina by Absorption Spectrophotometry and Atomic Emission in Flame 1082

E. HOPÎRTEAN, P. ZUGRĂVESCU, C. ACHIRI

The utilization of the Nitrate-Selective Liquid Electrode-Membrane in the Analytical Industrial Control 1085

C. LUCA, M. PLENICEANU, N. MUREŞAN

A liquid Membrane Electrod Used for Dosing Nickel 1088

G. KALMUŢKI, M. CONRAD

Contributions to the Cetane Index Determination of Diesel Fuels 1091

L. VLĂDESCU, M. COSTACHE

Titanum Separation from Concentrated and Preconcentrated Sands 1093

BRIEF REPORTS

M. CORNESCU, C.N. ŢURCANU

The Obtention of Iron Hydroxide Microspheres by the Support Precipitation Method 1095

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, România, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Каталитические Процессы в химической промышленности 1017

М. ИОВУ. Е, ВОИНА. М, БОССАНИ

Эфиры фосфорной и гипофосфорной кислот. II. Синтез некоторых три бензилфенил фосфитов и три (бензилфенил) фосфатов 1023

Т. ОНЧЕСКУ, Л. ДИМОФТЕ

Кинетическое исследование реакции между 5-бром-2-пентаноном и диэтиламином. I 1029

АЛ. ВАЙДЕНБЕХЕР, М. ДИЕТРИХ

Кинетическое изучение метилорования циклоэтиленмочевины 1034

М. РАДУ

Расфасовка пестицидов для использования в малом и в очень малом колинеств 1038

Д. ТАЛОЙ

Термодинамика некоторых расплавов из системы Cu—Fe—S, II 1045

О. ИОРДАКЕ

Динамика дисперсных систем. II. Стабильность седиментации. 1050

Г. НИКУЛЕСКУ, К. БУКУР

Моделирование системы сложных реакций (параллельно-одновременных). 1052

М. ФИЛИПЕСКУ-ЦЕКУЛЕСКУ

Моделирование явлений движения в флюидизированном слое на основе механики беспрерывных сред, находящихся во взаимодействии. III. Анализ стабильности гомогенной флюидизации 1055

Л. БАДЯ, К. КРАЮ, А. КУТКУТАКЕ

Использование воображаемых делений процесса в моделировании баллансов материалов и энергии комплексных систем 1061

АЛ. И. МУСКАН

Метод определения фретационного эффекта в цилиндрических сосудах при высоком давлении, состоящих из нескольких слоев 1064

В. РАДЧЕНКО

Изучение необратимости процесса работы одноступенчатого поршевого компрессора. I 1070

Е. ПЫРЛИГРАС

Климатическая защита промышленных товаров 1974

П. МЭРКУЦЭ

Исследование возможности задержания посредством ионного обмена соединения *p*-Rosanilina—CH_2O-SO_2 1078

Б. ТОМИ, К. МАНОЛИУ

Определение палладия и натрия в катализаторах на подложке из окиси алюминия посредством абсорбционной спектрофотометрии и воспламененной атомной эмиссии. 1082

Е. ХОПЫРТЯН, П. ЗУРГРЭВЕСКУ, К. АКИРИ

Использование в промышленном аналитическом контроле электрода-мембраны жидкости селективного натрия. 1085

К. ЛУКА, М. ПЛЕНИЧАНУ, Н. МУРЕШАН

Электрод с жидкостной мембраной для никеля 1088

Г. КАЛМУЦКИ, М. КОНРАД

К определению цетанового числа дизельных топлив 1091

Л. ВЛЭДЕСКУ, М. КОСТАКЕ

Выделение титана из концентрированных и прекон-центрированных песках. 1093

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. КОРНЕСКУ, К. Н. ЦУРКАНУ

Получение микросфер из гидроокиси железа методом осаждения на подложке 1095

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, România, C.P. 2010

Realizări din unitățile industriei chimice

Colectivul chimiștilor de la Combinatul de produse sodice Govora a obținut importante succese pe linia creșterii calității producției. În acest sens relevăm că ponderea sodei calcinate „extra" în totalul producției, s-a ridicat în acest an la circa 70%. Succesul chimiștilor se datorește aplicării unor măsuri eficiente printre care: perfecționarea rețetelor de fabricație și a controlului tehnic, îmbunătățirea operației de sortare a calcarului, întărirea disciplinei tehnologice ș.a. Metodele înaintate de organizare folosite în combinatul din Govora vor fi extinse în toate unitățile centralei, generalizarea lor ducînd la creșterea volumului, calității produselor sodice în industria chimică.

★

Pe marile platforme ale industriei chimice s-a desfășurat o acțiune amplă de reexaminare a proiectelor, de elaborare a unor soluții constructive și eficiente. Colective complexe de proiectanți, constructori, furnizori de utilaje și beneficiari au stabilit soluții tehnologice și constructive noi, mai raționale, mai ieftine. La Combinatul de îngrășăminte chimice Slobozia, de exemplu, stațiile de aer comprimat și de pompare a apei de la fabrica de amoniac vor fi realizate în aer liber; cabinele de comandă ale podurilor rulante, care în mod tradițional erau construite din beton greu, se vor executa acum din plăci ușoare de azbociment; clasicele acoperișuri de chesoane de la atelierul mecanic și depozitul de tuburi de oxigen se pot realiza tot din plăci de azbociment. Pe platforma Combinatului petrochimic — Pitești s-au evidențiat posibilități imediate pentru folosirea la maximum a suprafețelor afectate noilor capacități, amplasarea unui mare număr de instalații în aer liber, îmbunătățirea condițiilor de iluminare naturală etc. Pe șantierul Combinatului petrochimic — Teleajen s-au pus la punct soluții tehnice valoroase, cum sînt: schimbarea soluției la izolațiile estacadelor exterioare și la conductele aferente instalațiilor tehnologice; reducerea masivă a capacităților de stocare a produselor intermediare, prin depozitarea lor în rezervoarele producției finalizate. Ca urmare a măsurilor luate se află în curs acțiuni de adaptare rapidă și completă a producției întreprinderii de protecție anticorosivă și utilaje speciale — București și a Întreprinderii de aparate de măsură și control — Otopeni la cerințele proiectanților pentru fabricarea unei game largi de materiale de construcții ușoare, mărirea producției de utilaje corelate cu noile exigențe privind reducerea dimensiunii și greutății acestora.

★

Preocuparea pentru introducerea pe scară tot mai largă a mecanizării se află în centrul atenției specialiștilor de la Combinatul de produse sodice — Ocna Mureș. Ca urmare, la secția de sodă calcinată a fost dată în funcțiune o instalație pentru dezincrustarea utilajelor tehnologice. O altă măsură are în vedere modificarea sistemului de alimentare la cuptoarele de var. Se trece de la alimentarea cuptoarelor cu ajutorul benzii rulante, la alimentarea în șarje în timp scurt, fapt care contribuie la eliminarea degajărilor de bioxid de carbon și oxid de carbon și a consumului ineficient de cocs. Aceste modificări asigură combinatului, pe lîngă reducerea consumului de cocs cu aproximativ 2000 tone pe an și creșterea posibilităților de protejare a mediului înconjurător. Tot pe linia folosirii raționale a forței de muncă se înscrie și mecanizarea descărcării varului ars achiziționat din afara unității, măsură care asigură reducerea cu 75% a consumului de manoperă. Mecanizarea se extinde cu bune rezultate și la evacuarea pietrei nearse și a reziduurilor de la cuptoarele de var.

★

Pentru prima dată în țară, la centrul de calcul al Centralei industriale de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București, a fost concepută și realizată interconectarea a două sisteme de calcul Felix C-256, în vederea creșterii gradului de utilizare a acestora. Cele două sisteme funcționau independent în aceeași sală; unul dintre ele este prevăzut cu două cititoare de carte și două imprimate rapide, care acum, prin interconectare, preiau sarcinile echipamentelor corespunzătoare ale sistemului vecin, în caz de stagnare a acestora datorită unor defecțiuni. Se apreciază un efect economic anual de peste 500 mii lei, plus avantajele în ce privește mobilitatea exploatării, posibilitatea de a planifica dinamic activitatea de întreținere la cele două echipamente.

★

La Întreprinderea DERO — Ploiești s-au concretizat o serie de măsuri privind organizarea producției și îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație, care au contribuit la reducerea noxelor și propagarea lor în atmosferă. Astfel, la instalația de sulfatare a alcoolilor grași, în cadrul lucrărilor de tehnică nouă, s-a realizat o coloană de absorbție a bioxidului de sulf emanat pînă acum în aer. Această coloană va fi completată cu un mecanism pentru reținerea trioxidului de sulf. La instalația de acizi naftenici, în scopul diminuării degajării de hidrosoli, s-a definitivat proiectul de folosire a condensatorilor de suprafață în locul celor barometrici. Pe lîngă aceste măsuri și altele, s-a accentuat munca de educare profesională a muncitorilor și maiștrilor în vederea creșterii răspunderii lor față de exploatarea rațională a instalațiilor.

★

La secția „Melana" a Combinatului de fibre sintetice — Săvinești, mai mult de 3000 chimiști aplică cu succes inițiativa „să lucrăm un schimb pe lună cu materii economisite". În acest scop se urmărește, îndeosebi, reducerea consumului de acrilonitril și carbonat de etilenă, materii prime de bază folosite la fabricarea fibrelor sintetice. S-au aplicat măsuri adecvate, printre care: reintroducerea în procesul tehnologic a deșeurilor umede de fibră Melana, stabilirea unui program optim de sortimentare, recuperarea produselor secundare, efectuarea unor modificări constructive la utilaje și instalații în vederea reducerii pierderilor tehnologice și altele. Toate acestea au creat chimiștilor de la „Melana" posibilitatea să lucreze trei schimburi pe lună cu materii prime economisite. De subliniat este faptul că peste 90% din sporul de producție realizat în instalațiile acestei secții în lunile care s-au scurs din acest an, s-a obținut din materii prime economisite.

★

Colectivul de studenți și cadre didactice al Politehnicii bucureștene are satisfacția de a fi reușit să realizeze progrese însemnate în integrarea învățămîntului cu cercetarea științifică și producția. Dintre numeroasele teme de cercetare finalizate în producție remarcăm o substanță nouă CONSINTAM '75, realizată la Politehnică, care este utilizată în industria metalurgică, ca auxiliar în băile de acid sulfuric cu care se îndepărtează rugina de pe suprafețele de oțel. Pentru producție ea are o importanță practică deosebită, iar atunci cînd aplicarea sa va fi extinsă la maximum, se vor economisi anual, în țară, 10 mii tone de acid sulfuric și 10 mii tone de oțel. Lucrările au început prin sintetizarea produsului respectiv in laborator și au trecut prin toate fazele procesului de producție. Actualmente instalația este în producție, între operatorii ei găsindu-se și studenți chimiști. O altă realizare este obținerea unor amine grase și a derivatelor respective (în total 4 produse diferite) care sînt utilizate în industria textilă, la flotarea minereurilor, la prelungirea duratei de exploatare a șoselelor asfaltate, la combaterea coroziunii metalelor etc. Noile substanțe au fost concepute în laboratorul de tehnologie chimică organică.

MIHAIL FLORESCU,
Ministrul Industriei Chimice

Procese catalitice în industria chimică*

Revoluția în știință și tehnică a influențat într-o măsură necunoscută pînă acum în istoria civilizației, dezvoltarea producției materiale, care trebuie să corespundă cerințelor nivelului de viață în societatea contemporană. Rolul ei va crește în continuare în combaterea foametei și sărăciei, prin folosirea în modul cel mai economic și rațional a resurselor naturale limitate ale pămîntului. Aplicarea în practica tehnologică și industrială a cuceririlor revoluției științifico-tehnice constituie baza avîntului general al dezvoltării economice și sociale.

În același timp, descoperirile în știință, desfășurarea largă a cercetărilor fundamentale au contribuit la creșterea volumului cunoașterii în toate domeniile, natura dezvăluindu-și în continuare multe din tainele sale.

La aceste mari descoperiri o contribuție de seamă a avut-o și chimia, care, ca știință fundamentală a naturii și cu gradul ei ridicat de aplicabilitate, joacă un rol de seamă în întreaga dezvoltare materială și spirituală a omenirii.

Obținerea îngrășămintelor chimice, a antidăunătorilor și a biostimulatorilor a mărit potențialul agricol al pămîntului asigurînd oamenilor hrană în cantitate din ce în ce mai mare, pe măsura creșterii nivelului de viață și a populației globului. Prin sinteza și biosinteza medicamentelor s-a prelungit viața medie a omului. Carburanții cu cifre octanice ridicate și gama largă de cauciucuri sintetice au făcut posibilă dezvoltarea mijloacelor de transport, reducîndu-se distanțele dintre țări și continente. Materialele plastice și fibrele sintetice asigură omului contemporan îmbrăcăminte ieftină și rezistentă, materiale de construcție, înlocuitori ai metalelor etc.

Toată această dezvoltare a chimiei se realizează prin elaborarea unor tehnologii moderne, în care procesele catalitice ocupă primul loc. Aceste procese cunosc o extindere din ce în ce mai mare. Se apreciază că circa 80% din totalul producției chimice pe plan mondial se realizează prin procese catalitice.

Importanța catalizatorilor și proceselor catalitice este reflectată atît în publicațiile de strictă specialitate cît și în comunicările făcute la simpozioane, conferințe, congrese naționale și internaționale. Anual se publică un număr de circa 2000 de articole referitoare la catalizatori și la procesele catalitice, în care se caută să se elucideze aspectele teoretice și practice. De asemenea, numărul brevetelor în legătură cu acest subiect este impresionant.

Succesul industrial al proceselor catalitice este determinat de interesul crescînd al valorificării integrale a materiilor prime în produse chimice. Gradul de transformare chimică a unor materiale în produse finite constitue caracteristica de bază a catalizatorilor. Aceștia permit realizarea unor fluxuri tehnologice la scară mare, în procese continue, automatizate și de mare eficiență economică.

Eficiența maximă a cercetărilor ce urmăresc obținerea de catalizatori pentru cele mai diverse procese chimice de fabricație este justificată de ponderea scăzută a prețului de cost al catalizatorului, în prețul de cost al produsului finit și de o înaltă eficiență economică a proceselor tehnologice.

Într-un proces de transformare, în funcție de complexitatea acestuia, participă unul sau mai mulți catalizatori. Astfel, pentru obținerea amoniacului într-o instalație de sinteză modernă, plecînd de la metan sau benzină, se utilizează un număr de opt catalizatori, după cum se exemplifică în figura 1. Din schemă reiese că materia primă este desulfurată peste un catalizator de cobalt-molibden. Hidrogenul sulfurat format este reținut de un catalizator — oxidul de zinc. Urmează conversia monoxidului de carbon la dioxid de carbon, la temperatură înaltă peste un catalizator mixt de oxizi de cupru, zinc și aluminiu promotat cu oxid de crom și la temperatură joasă cu un catalizator de cupru. Urmele de monoxid de carbon sînt metanizate peste un catalizator de nichel, după care gazul purificat intră la sinteza amoniacului cu catalizator de fier bi- sau tripromotat.

Din prognoza privind fabricarea catalizatorilor pe plan mondial se remarcă următoarele tendințe de dezvoltare:

1) reducerea consumului specific de catalizator pe tona de produs finit;

2) creșterea selectivității catalizatorilor, în scopul reducerii consumului de materii prime, al eliminării reacțiilor secundare, care impurifică produsele finite;

3) perfecționarea ingineriei de exploatare a catalizatorilor, îndeosebi prin perfecționarea proiectării și construcției reactoarelor catalitice;

4) dezvoltarea sistemelor catalitice specifice catalizei omogene de înaltă specificitate, pînă la catalizatori similari cu enzimele (biocatalizatorii).

---

* Rezumatul lucrării prezentate la „A V-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată", București, 1—4 septembrie 1976.

La întocmirea acestei lucrări a contribuit și chim. Corneliu Cociașu din Ministerul Industriei Chimice.

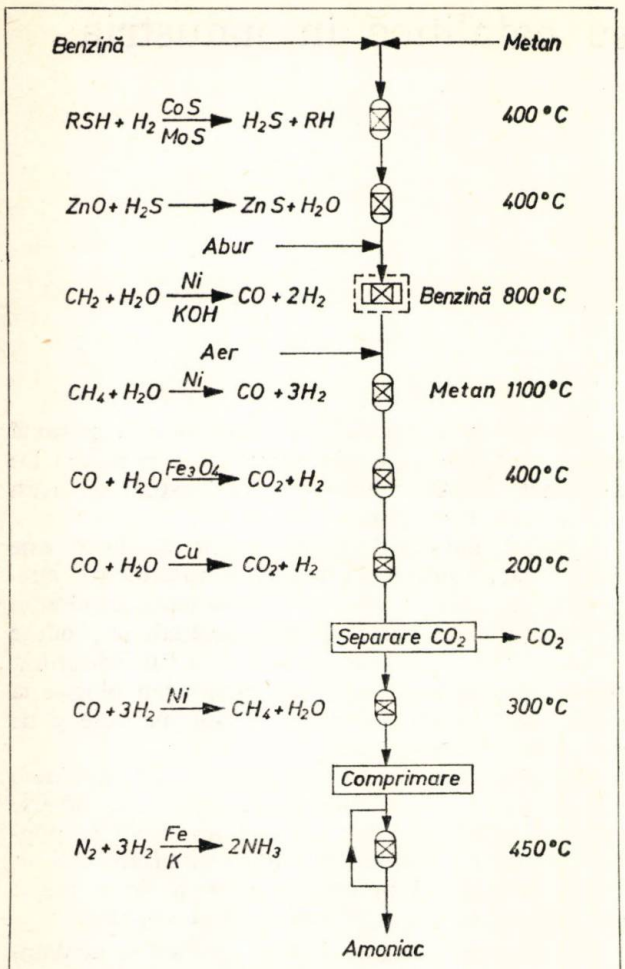


Fig. 1. Schema sintezei moderne a amoniacului

Se disting arbitrar două mari clase de catalizatori, după cum aceştia constituie o aceeaşi fază cu reactanţii şi produsele rezultate — cataliza omogenă. sau, dimpotrivă, o fază distinctă — cataliza eterogenă Catalizatorii enzimatici, omogeni, ca atare sau dispuşi pe un suport eterogen (sechestraţi) sînt de mare perspectivă.

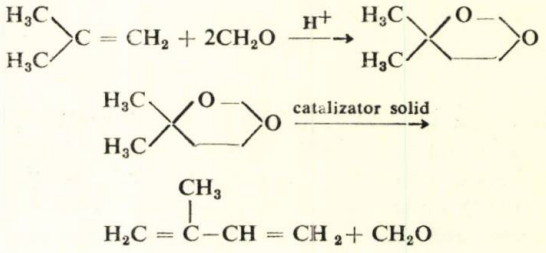
Catalizatorii eterogeni prezintă caracteristici care le sînt proprii, ca: adsorbţia, eterogenitatea suprafeţei, forma cristalină şi alţi factori de structură geometrică, activitatea centrilor activi de la suprafaţa lor şi sensibilitatea la unele impurităţi, otrăvuri sau promotori, după cum efectul poate fi negativ sau pozitiv.

Practic nu ar trebui să se vorbească de o diferenţă „chimică" fundamentală între cataliza omogenă şi cea eterogenă ci numai de o diferenţă în privinţa stării fizico-chimice a catalizatorului.

În practică caracterul omogen sau eterogen este decisiv pentru alegerea tehnologiei şi a utilajelor necesare.

Într-un proces catalitic se pot folosi catalizatori omogeni sau eterogeni în funcţie de reactanţi, conversie, selectivitate, preţ de cost şi viaţa acestora, acţiunea lor corosivă şi poluantă, recuperare etc. În cele mai multe cazuri, pentru obţinerea aceluiaşi produs, funcţie de factorii menţionaţi după cum se va vedea în exemplele ce urmează, pot concura atît catalizatorii omogeni, cît şi cei eterogeni.

Catalizatorii acizi şi bazici au fost printre primii utilizaţi pe scară industrială în diverse procese chimice. Cu toată coroziunea pe care o provoacă, se folosesc şi astăzi. Astfel, pentru obţinerea izoprenului prin condensarea izobutenei cu formaldehida (reacţia Prins), se utilizează drept catalizator acidul sulfuric. În prima etapă se formează 4,4'-dimetil-1,3-dioxanul, care se crachează în a doua etapă peste un catalizator solid la izopren şi formaldehidă, care se recirculă la prima etapă:



În prima etapă se poate utiliza, în loc de acid sulfuric (catalizator omogen), o răşină schimbătoare de ioni puternic acidă (catalizator eterogen). Obţinerea izoprenului prin acelaşi procedeu se poate realiza şi într-o singură etapă, cu un catalizator solid, care condensează şi crachează concomitent.

Apariţia polimerilor cu structură sterică ordonată, polimeri stereoregulaţi, a marcat un salt uriaş în industria materialelor plastice constituind un alt domeniu de utilizare a catalizatorilor. Proprietăţile fizico-mecanice şi chimice deosebite pe care le prezintă acest tip de polimeri au lărgit considerabil domeniile de utilizare în majoritatea industriilor. Din punct de vedere structural, aceşti polimeri se caracterizează atît prin succesiunea regulată a unităţilor monomerice componente — de exemplu o succesiune exclusiv cap-coadă în cazul unităţilor monomerice asimetrice —, cît şi printr-o configuraţie spaţială strict ordonată. Această structură permite ca macromoleculele respective să ia poziţii reciproc ordonate în spaţiu, de minimă energie, într-o reţea de natură cristalină, motiv pentru care, aceşti polimeri pot cristaliza, conferind proprietăţi speciale polimerului.

Sinteza acestor polimeri stereoregulaţi a fost posibilă în urma descoperirilor realizate în domeniul catalizatorilor, acţionînd prin mecanisme ionice, respectiv catalizatorii stereospecifici de tip Ziegler-Natta. În principiu, aceşti catalizatori eterogeni — insolubili în mediul de reacţie — se formează în urma interacţiunii dintre un compus al unui metal tranziţional — de exemplu titanul sau vanadiul — şi un compus adecvat alchilmetalic.

La noi în ţară, C.D. Neniţescu a iniţiat o serie de cercetări care au dus la un nou sistem catalitic cu o structură pronunţat ionică, bazat pe derivaţii organosodici şi o halogenură de titan, foarte activ şi stabil, ce a permis fabricarea industrială a unui polimer cu mase moleculare foarte ridicate (peste 1 000 000), parţial reticulat, cu o densitate şi cristalinitate maxime. Prin procedeul elaborat s-a obţinut o polietilenă nouă, diferită de cele existente, cu proprietăţi fizico-mecanice remarcabile, rezistentă pe o scară largă de temperaturi, de la —80 la +120°C, ceea ce îi oferă largi posibilităţi de utilizare industrială.

Cu sisteme catalitice stereospecifice se realizează fabricarea cauciucurilor stereoregulate cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural.

Academician dr. ing. Elena Ceaușescu și colaboratorii au studiat tehnologia polimerizării izoprenului și au obținut 1,4-*cis*-poliizoprenul în sisteme cu concentrații scăzute de monomer. Pe baza unor remarcabile lucrări originale în domeniul sintezei elastomerilor se construiesc în țara noastră instalații industriale de cauciucuri stereospecifice (poliizoprenic, polibutadienic și terpolimerice).

În domeniul elastomerilor, eforturile sînt îndreptate spre obținerea unor catalizatori care să permită fabricarea unor polimeri cu conținut maxim de structură sterică *cis*- în cazul poliizoprenului și al polibutadienei (structura *trans* duce la polimeri plastici). Se urmărește de asemenea obținerea unor bloc-copolimeri elastomeri cu proprietăți speciale, de exemplu care pot fi prelucrați prin procedee clasice (extrudere), ce nu mai necesită vulcanizare. Această proprietate este manifestată de anumite structuri de bloc-copolimeri, care la cald sînt plastici, dar la temperatura normală sînt elastomeri.

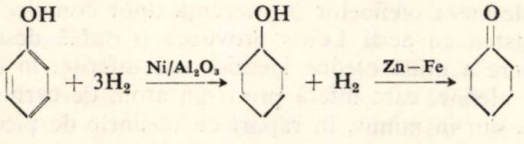
Se studiază noi catalizatori, care să permită obținerea unor polimeri stereospecifici cu grad maxim de stereospecificitate și superactivi. Acești catalizatori vor determina elaborarea unor tehnologii simplificate, reducîndu-se astfel atît efortul de investiție, cît și prețul de cost, concomitent cu îmbunătățirea calității polimerilor obținuți.

Prof. dr. doc. I. V. Nicolescu și colaboratorii au efectuat lucrări privind sistemele catalitice organometalice solubile în hidrocarburi, utilizate la polimerizarea acetilenei.

Academician prof. dr. doc. Cr. Simionescu și colaboratorii studiază obținerea polimerilor semiconductori, în special de polifenilacetilene sau polifenilacetilene substituite.

Acad. prof. dr. doc. I. Murgulescu și colaboratorii au adus o contribuție remarcabilă la studiul chemosorbției gaz-solid, deschizînd noi perspective în studiul și elucidarea unor fenomene din cataliza eterogenă.

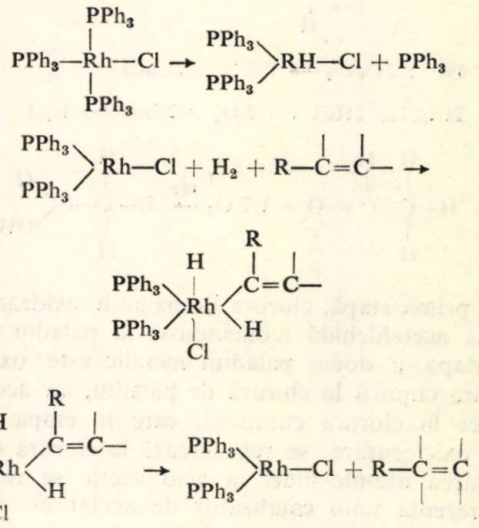
Hidrogenarea este o operație utilizată frecvent în industria chimică. Se poate cita ca exemplu hidrogenarea fenolului la ciclohexanol cu un catalizator de nichel pe suport de alumină și hidrogenarea acestuia cu un aliaj de zinc fier la ciclohexanonă, materia primă pentru obținerea fibrelor sintetice poliamidice:



De asemenea, alcoolii grași, materii prime pentru obținerea detergenților biodegradabili și a plastifianților, se fabrică prin hidrogenarea acizilor grași sintetici sau naturali în prezența unui catalizator de cromit de cupru. Acizii grași sintetici se fabrică în țara noastră prin oxidarea parafinei cu aer, în prezența permanganatului de potasiu în cataliză omogenă, după un procedeu realizat de un colectiv condus de prof. dr. doc. I. Drimuș.

Pentru hidrogenarea selectivă a acetilenelor, mai cu seamă a celor rezultate în instalațiile de piroliză ale unor fracțiuni petroliere sau hidrocarburi, se folosesc catalizatori de paladiu pe suport de alumină.

Hidrogenarea olefinelor poate avea loc cu catalizatori complecși organometalici — clorura de trifenilfosfinrodiu, care reacționează după unul din mecanismele propuse, astfel:



În prima etapă, clorura de trifenilfosfinrodiu pune în libertate un ligand de trifenilfosfină în soluție și rezultă clorură de bistrifenilfosfinrodiu, printr-o reacție de echilibru. În a doua etapă, se obține complexul de bistrifenilfosfinrodiu cu o moleculă de hidrogen și olefină. În etapa a treia hidrogenul se adiționează la dubla legătură a olefinei, obținîndu-se alcanul și clorura de bistrifenilfosfinrodiu, care continuă succesiunea de reacții.

Catalizatorul lucrează în condiții blînde de temperatură și presiune, în solvenți organici și concentrații mici.

Se prevăd de asemenea pentru hidrogenare catalizatori omogeni depuși pe un suport insolubil. Astfel, carboxilații metalelor nobile, ca: rodiul, ruteniul, iridiul sau reniul în stare bivalentă sînt catalizatori de hidrogenare în prezență de trifenilfosfină în soluție. Prin înlocuirea anionului carboxilic cu o rășină schimbătoare de ioni, cationică, se obține un catalizator eterogen apt pentru hidrogenarea olefinelor:

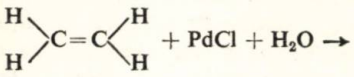
$$Rh_2(CH_3COO)_4 \xrightarrow{\text{rășină schimbătoare de ioni cationică}} CH_3-COOH + Rh^{2+}\ (\text{rășină schimbătoare de ioni cationică})$$

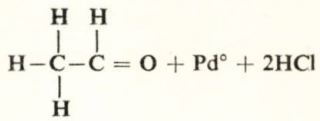
Acest catalizator, care îmbină proprietățile catalizatorilor omogeni cu ale celor eterogeni, se separă după reacție prin filtrare.

Acidul acetic, folosit în mare parte pentru obținerea acetatului de vinil și a esterilor acetici, se fabrică prin oxidarea aldehidei acetice. Ultima substanță se fabrică prin două metode diferite care utilizează materii prime și catalizatori diferiți.

Într-una dintre metode se pleacă de la acetilenă, care se hidratează în prezența unei sări de mercur (procedeul Kucerov), iar în a doua, se folosește ca materie primă etena, cu catalizator — clorura de

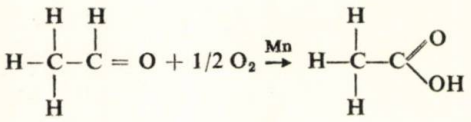
paladiu, respectiv complexul π-paladiu-etenă, după succesiunea de reacţii:





$$Pd^{\circ} + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$



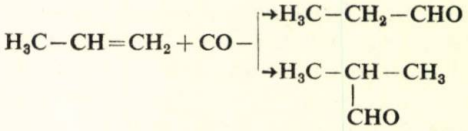
În prima etapă, clorura de paladiu oxidează etilena la acetaldehidă reducîndu-se la paladiu metalic. În etapa a doua, paladiul metalic este oxidat de clorura cuprică la clorură de paladiu, iar aceasta se reduce la clorură cuproasă, care în etapa a treia, prin oxiclorurare, se regenerează la clorură cuprică. Oxidarea acetaldehidei la acid acetic se realizează în prezenţa unui catalizator de acetat de mangan. Procedeul cu clorură de paladiu este mai convenabil prin faptul că se elimină mercurul şi acetilenă, materii prime scumpe.

Procedeul se poate extinde şi la fabricarea acetatului de vinil, prin trecerea unui amestec de etilenă, acid acetic şi oxigen peste catalizatorul de paladiu. Prin acest proces catalitic se produce acid acetic in situ şi acetat de vinil direct din etilenă, aer şi apă, spre deosebire de procedeul clasic, care constă în reacţia acidului acetic cu acetilena în prezenţa catalizatorului de acetat de zinc pe suport de cărbune activ.

O metodă de fabricare a acidului acetic în fază omogenă constă în reacţia de carbonilare a metanolului în prezenţa unui catalizator organometalic de rodiu — clorura de bistrifenilfosfincarbonilul de rodiu — şi un iniţiator — iodura de metil. Temperaturile de lucru sînt moderate, iar presiunea este de cîteva atmosfere. Alcoolul metilic se obţine la rîndul său printr-un procedeu convenţional, pe cale înlocuire, la temperaturi de 300—400°C şi presiuni mari de 350—400 atm, din oxid de carbon şi hidrogen, în prezenţă de catalizator pe bază de oxizi de zinc — crom. Noul procedeu lucrează la temperaturi de 250—300°C şi presiuni joase, de 50—100 atmşi se aplică în instalaţii industriale de mare capacitate, în prezenţa unui catalizator ternar pe bază de oxizi de cupru — zinc — aluminiu.

Procedeul este important, deoarece permite obţinerea alcoolului metilic la un preţ de cost mai scăzut, într-o instalaţie mai puţin costisitoare făcînd posibilă folosirea alcoolului metilic, în afară de utilizările sale tradiţionale, atît drept combustibil în motoarele cu ardere internă, avînd o cifră octanică ridicată, cît şi ca substrat pentru obţinerea drojdiilor monocelulare întrebuinţate ca adaos la hrana animalelor.

Un procedeu în atenţia cercetătorilor este reacţia de hidroformilare a olefinelor (reacţia oxo), care constă în fixarea hidrogenului şi monoxidului de carbon la dubla legătură olefinică, cu formare de aldehide în prezenţa carbonililor de cobalt:



Aldehidele sînt hidrogenate catalitic la alcooli, materie primă pentru plastifianţi şi agenţi activi de suprafaţă biodegradabili.

În practica industrială se solicită mai mult alcoolii primari, decît cei secundari. Cercetările s-au orientat spre găsirea unui procedeu cu care să se obţină cantităţi mai mari de aldehide cu lanţ drept şi să reducă presiunea monoxidului de carbon. Un mijloc de a realiza acest deziderat este complexarea cobaltului cu liganzi, ca organofosfinele terţiare, avînd grupe alchil, aril sau heterociclice. În acest mod s-a ajuns la coborîrea presiunii de la 300 la 30 atm, cu creşterea procentului de aldehide cu lanţ drept, C_{10} — C_{22}, după dorinţă şi apoi hidrogenarea aldehidelor la alcoolii respectivi. Cobaltul a fost înlocuit cu alte metale, dintre care cel mai activ s-a dovedit a fi rodiul. Cu tot preţul său ridicat, este mai avantajos decît cobaltul, avînd o activitate pe unitatea de greutate de 100—1000 ori mai mare. Un avantaj în plus este faptul că rodiul se recuperează uşor. Hidrura de rodiu-carboniltrifenilfosfină $HRhCO(P(C_6H_5)_3)$ hidroformilează olefinele la aldehide cu lanţ drept în raport de 95%, la temperatura ambiantă şi o presiune a oxidului de carbon de circa 1 atm.

Aceste tehnici deschid perspective noi în ceea ce priveşte obţinerea industrială a alcoolilor prin oxosinteză, plecînd de la olefine superioare C_4'—C_{20}' obţinute din etilenă sau propilenă.

Ciclooligomerizarea dienelor conjugate, deşi nu a căpătat o importanţă industrială, deschide noi perspective pentru obţinerea unor produse. De exemplu, pornind de la butadienă, în prezenţa nichelului, se poate, variind natura şi numărul de coordinaţie să se obţină patru produse diferite: 1,5,9-ciclododecatrienă, 1,5-ciclooctadienă, 4-vinilciclohexan şi divinilciclobutan.

Dimerizarea şi codimerizarea olefinelor cu diverşi catalizatori organometalici de nichel duce la obţinerea de monomeri pentru elastomeri, alcooli sintetici etc.

Metateza olefinelor în prezenţa unor complecşi de tungsten cu acizi Lewis provoacă o dublă descompunere a două olefine identice sau diferite, în două alte olefine, care diferă printr-un atom de carbon în plus sau în minus, în raport cu olefinele de plecare:

$$2\,C_nH_{2n} \rightleftharpoons C_{n-1}H_{2(n-1)} + C_n + H_{2(n-1)}$$

$$C_nH_{2n} + C_mH_{2m} \rightleftharpoons C_{n-1}H_{2(n-1)} + C_{m-1}H_{2(m-1)}$$

Reacţiile de dehidrogenare ocupă un loc important în industria petrochimică, fiind aplicate pentru obţinerea unor monomeri importanţi (izopren, izopentenă etc.), care prin polimerizare duc la elastomeri şi materiale plastice. Astfel, butadiena, monomer utilizat la fabricarea cauciucurilor „CAROM", a cauciucu-

rilor stereospecifice și a copolimerului acrilobutadien-stirenic se poate obține din butan în două etape. În prima etapă are loc dehidrogenarea butanului cu un catalizator de oxid de crom pe alumină, în strat fluidizat, la butene, iar în a doua, dehidrogenarea butenelor cu un catalizator ternar de oxid de fier — oxid de zinc și oxid de crom, în strat fix. Aceste două etape se pot reduce la una singură cu un catalizator de oxid de crom pe alumină (Houdry).

α-Metilstirenul se obține prin dehidrogenarea izopropilbenzenului în prezența unui catalizator de oxid de fier promotat cu oxizi de crom și de potasiu. Stirenul se prepară tot printr-un procedeu de dehidrogenare a etilbenzenului cu un catalizator de oxid de fier promotat cu oxid de crom.

Aceste reacții de dehidrogenare au dezavantajul că se produc la temperaturi ridicate, în jur de 600°C, fiind endotermice. Astăzi se tinde să se înlocuiască acești catalizatori cu alții de oxidehidrogenare, care sînt superiori din punctul de vedere al consumului de energie, reacțiile fiind în acest caz exoterme, temperaturile de lucru situîndu-se în jur de 400°C, cu randamente mai mari decît în procedeele convenționale.

Avantajele procedeului de oxidehidrogenare comparativ cu procedeul de dehidrogenare, în cazul butenelor, sînt ilustrate în tabelul 1.

Procesele de oxidehidrogenare deschid mari perspective, prin creșterea producției, reducerea consumului de materii prime, energie, simplificarea instalațiilor și, în final, duc la performanțe superioare tehnico-economice.

Clorura de vinil monomer, materie primă pentru policlorura de vinil, material plastic de mare tonaj, utilizat în cele mai diverse sectoare ale economiei naționale, se obține prin hidroclorurarea acetilenei în prezența catalizatorului de clorură mercurică pe suport de cărbune activ.

Un procedeu mai economic constă în clorurarea directă a etilenei cu clor la 450—500°C, în prezență de clorură ferică drept catalizator. Se obține 1,2-dicloretan, care se dehidroclorurează prin piroliză la circa 500°C în clorură de vinil și acid clorhidric. În ultima etapă are loc reacția dintre etilenă, acidul clorhidric separat de la faza de mai sus și aer (oxiclorurare) la circa 350°C, în prezența unui catalizator de clorură de cupru pe suport de alumină. Se obțin clorură de vinil și clor, care se recirculă la prima etapă de reacție.

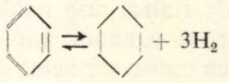
Acrilonitrilul, monomer pentru fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice, se obținea pînă în ultimul timp din acetilenă și acid cianhidric — două materii prime costisitoare. Acetilena se obținea prin cracarea metanului, iar acidul cianhidric printr-un proces catalitic din amoniac și metan, în prezența sitei de platină (procedeul Andrusov). Astăzi acrilonitrilul se obține prin amonoliza oxidativă a propilenei, obținută din instalațiile de piroliză, în prezența unui catalizator în strat fluidizat de molibdat de bismut promotat pe suport de silice:

$$CH_3 - CH = CH_2 + 1\,^1/_2\,O_2 + NH_3 \rightarrow$$
$$CH_3 - CH_2 - CN + 3H_2O$$

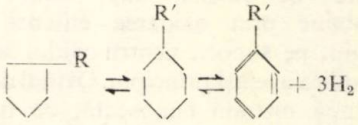
Chiar și în acest procedeu s-au realizat progrese prin perfecționarea catalizatorului, obținîndu-se conversii și randamente cu 25% mai mari decît la catalizatorii inițiali. Acest lucru este reflectat în prețul de cost al fibrelor și implicit al confecțiilor textile.

Catalizatorii bifuncționali de metal nobil pe suport sînt utilizați frecvent în industria petrochimică. Astfel, catalizatorul monometalic de platină sau catalizatorii bi- sau polimetalici pe suport de alumină se folosesc pentru obținerea hidrocarburilor aromatice și alchilaromatice monociclice: benzen, toluen, xilen, materii prime de bază pentru industria petrochimică, prin reformarea și aromatizarea benzinelor. Acești catalizatori bifuncționali realizează simultan cinci tipuri de reacții specifice: dehidrogenarea cicloalcanilor; dehidroizomerizarea alchilciclopentanilor, dehidrocicloizomerizarea *n*-alcanilor, izomerizarea *n*-alcanilor și hidrocracarea *n*-alcanilor:

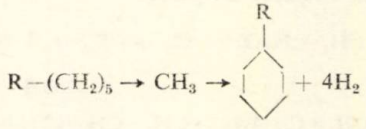
1. Dehidrogenarea cicloalcanilor:



2. Dehidroizomerizarea alchilciclopentanilor:



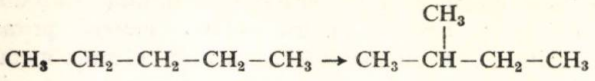
3. Dehidrocicloizomerizarea *n*-alcanilor:



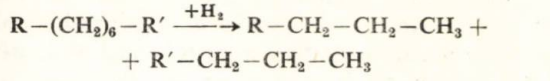
Tabelul 1

Proces	Dehidrogenare catalitică	Oxidehidrogenare catalitică
Reacția:	$C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$ $\Delta H = +28$ kcal/mol^{-1} (endoterm)	$C_4H_8 + 1/2O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$ $\Delta H = -31$ kcal/mol^{-1} (exoterm)
Temperatura de reacție, °C	580 — 620	380 — 480
Selectivitatea, %	76 — 80	88 — 95
Randament, %	15 — 25	50 — 65

4. Izomerizarea *n*-alcanilor:



5. Hidrocracarea *n*-alcanilor:



Un catalizator de platină pe suport de alumină, aluminosilice sau zeolit sintetic se aplică pentru izomerizarea *n*-alcanilor C_5—C_6 și în special pentru obținerea izopentanului, care prin dehidrogenare, prin una dintre metodele enumerate dă izoprenul, materia primă pentru cauciucul poliizoprenic sau un component important pentru creșterea cifrei octanice a benzinelor.

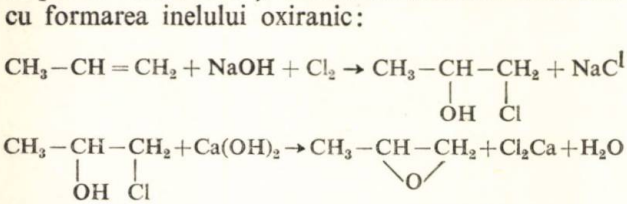
Proprietățile acestor catalizatori bifuncționali sînt determinate atît de natura suportului, cît și de dispersia componentei active — metalul nobil. Cercetările din acest domeniu sînt îndreptate spre îmbunătățirea suportului.

Deoarece catalizatorul de metal nobil este sensibil la compușii cu sulf și azot, care îl dezactivează prin otrăvire, aceștia se elimină printr-un proces de hidrofinare cu catalizatori de cobalt-molibden sau nichel-molibden pe suport de alumină.

Benzenul necesar industriei de sinteză organică, în afară de metoda arătată se mai obține prin hidrodezalchilarea catalitică a toluenului cu un catalizator de oxid de crom pe alumină.

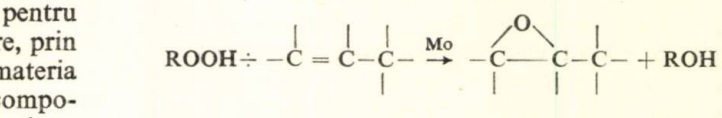
O serie de produse chimice de bază, se obțin astfel: oxidul de etilenă, prin oxidarea etilenei, cu catalizator de argint pe suport formaldehida prin oxidarea alcoolului metilic cu catalizator de argint sau molibdat de fier; anhidrida ftalică prin oxidarea ortoxilenului cu un catalizator de vanadiu; anilina prin reducerea nitrobenzenului cu cupru scheletat după un procedeu românesc etc.

Dacă oxidul de etilenă, după cum s-a arătat se poate obține prin oxidarea etilenei cu catalizator de argint pe suport, pentru oxidul de propilenă nu se poate aplica același principiu. Oxidul de propilenă se obține după metoda cunoscută, de trecere prin etapa de clorhidrină și eliminarea acidului clorhidric cu formarea inelului oxiranic:



Dezavantajul metodei constă în faptul că utilizează clor, care la sfîrșitul procesului se regăsește sub forma unei cloruri, punînd probleme de poluare a apelor.

Acest impas a fost depășit prin descoperirea unei tehnici de epoxidare a propilenei și a altor α-olefine, printr-o reacție catalitică cu un hidroperoxid organic:



În prima etapă, hidrocarbura se oxidează cu aer la hidroperoxid, care reacționează cu propilena la oxid de propilenă și un alcool, în prezența unui catalizator pe bază de molibden.

Dacă hidrocarbura este etilbenzenul, prin deshidratarea carbinolului se obține stiren și oxid de propilenă. În acest caz, obținerea oxidului de propilenă se grefează pe cea a stirenului, realizîndu-se într-un singur proces două produse de bază. Procedeul a fost elaborat de un colectiv de la Centrul de chimie organică, o contribuție importantă avînd Al. Huch.

Într-un viitor nu prea îndepărtat va fi posibil să se realizeze epoxidarea directă a propilenei cu ajutorul unor catalizatori care nu au atins încă faza industrială.

În exemplele date în lucrare s-a căutat, fără a se epuiza subiectul, să se prezinte unele tendințe ce se fac simțite în procesele catalitice, cu aplicații în viitorul apropiat.

★

Dezvoltarea cercetărilor din domeniul catalizei și a proceselor catalitice pe baza prognozelor elaborate va crea posibilitatea perfecționării fabricării catalizatorilor și suporților cu productivitate optimă, structură poroasă determinată, dimensiune și formă specifică, stabilitate și rezistență crescută, compoziție chimică și de fază corespunzătoare. Totodată se va dezvolta și cataliza enzimatică care prin selectivitatea reacțiilor, va putea revoluționa actuală concepție din cataliză.

MIRCEA IOVU
ECATERINA VOINA
MAGDALENA BOSSANYI

Esteri ai acizilor fosforos și fosforic

II. Sinteza unor tris(benzilfenil)fosfiți și tris(benzilfenil)fosfați*

D.C. 547.631.4:546.185

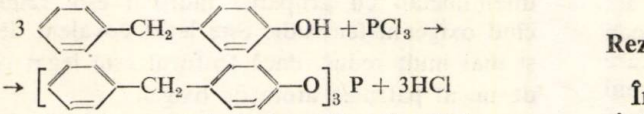
The results of the synthesis of the following compounds: tris(4-benzylphenyl)-phosphite, tris(4-benzyl-2-methylphenyl)phosphite, tris(4-benzyl-2,5-dimethylphenyl)phosphite, tris(4-benzyl-3,5-dimethyl-phenyl)phosphite and of their corresponding phosphate are given. In view of characterizing these compounds, the absorption spectra in U.V. and I.R. range have been used.

Într-o notă precedentă a fost descris tris(ciclohexilfenil)fosfitul și derivații săi ca noi produși antioxidanți. În continuare sînt prezentate rezultatele sintezei tris-(benzilfenil)fosfiților și ale fosfaților corespunzători în care nucleul fenoxidic este substituit cu unul sau doi radicali metil.

Dat fiind interesul pe care îl prezintă sinteza tris-(stirilfenil) fosfiților (2, 3, 4) tris(cumilfenil)fosfiților [5] și a altor produși din această clasă, în scopul folosirii lor ca stabilizatori ai polimerilor și protectori speciali ai cauciucurilor împotriva acțiunii oxigenului și ozonului, s-a trecut la sinteza de trisfosfiți de tipul $(Ar—CH_2—Ar'—O)_3P$ în care nucleul benzenic Ar' legat de oxigen este substituit cu unul sau doi radicali metil.

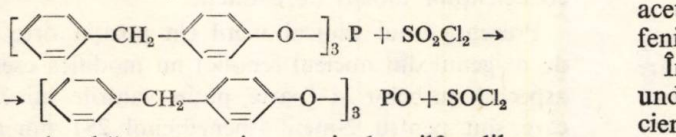
Tris(benzilfenil)fosfitul a fost preparat cu mult timp în urmă [6], prin reacția 4-benzilfenolului cu triclorură de fosfor, fără a se fi folosit o amină pentru blocarea acidului clorhidric rezultat din reacție și nici un catalizator.

Pentru sinteza tris(benzilfenil)fosfiților s-a folosit aceeași metodă, descrisă pentru sinteza tris(ciclohexilfenil)fosfitului [1], cu deosebirea că pentru sinteza tris(benzilfenil)fosfiților s-a lucrat în mediu de solvenți, hidrocarburi aromatice; ecuația reacției este similară, de exemplu:

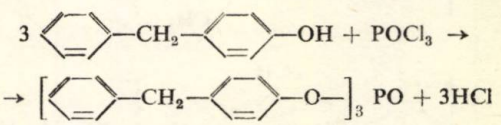


Pentru sinteză s-au folosit benzilfenoli solizi, ușor de purificat.

Tris(benzilfenil)fosfații s-au obținut pe de o parte prin oxidarea trisfosfiților corespunzători cu ajutorul clorurii de sulfuril,



iar pe de altă parte, prin reacția benzilfenolilor cu oxiclorură de fosfor, ca, de exemplu:



Produșii de reacție obținuți prin cele două metode sînt identici.

Materiile prime, benzilfenolii, au fost obținute prin condensarea clorurii de benzil cu fenol, 2-metilfenol, 2,5-dimetilfenol și 3,5-dimetilfenol folosind metoda descrisă de S c h o r t și S t e w a r t [7] pentru sinteza 4-benzilfenolului și aplicată mai tîrziu și pentru sinteza 4-benzil-3,5-dimetilfenolului. Pentru obținerea 4-benzilfenolului sînt menționate în literatură și condensarea alcoolului benzilic cu fenol [9] și transpoziția fenilbenzileterilor.

În această notă sînt descrișe tris(benzilfenil)fosfiții rezultați prin condensarea, 4-benzilfenolului, 4-benzil-2-metilfenolului, 4-benzil-2,5-dimetilfenolului și 4-benzil-3,5-dimetilfenolului cu triclorură de fosfor ca și tris(benzilfenil)fosfații rezultați prin oxidarea tris(benzilfenil)fosfiților corespunzători sau prin condensarea benzilfenolilor menționați cu oxiclorură de fosfor. Dintre cei opt compuși sintetizați numai tris(4-benzilfenil)fosfitul a fost descris pînă în prezent în literatură.

Rezultate și discuții

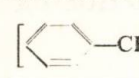
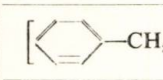
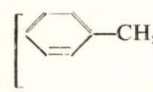
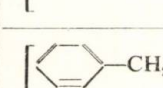
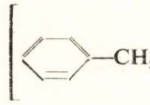
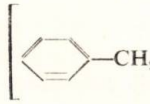
În tabelul 1 sînt trecuți tris-fosfiții și tris-fosfații sintetizați, rezultatele analizei de fosfor, indicii de refracție, densitățile, iar pentru două produse punctele de topire și randamentele. Majoritatea produselor sintetizate sînt lichide uleioase, de culoare slab gălbuie, cu miros specific, solubile în hidrocarburi, acetonă, cloroform. Solide sînt numai tris(4-benzilfenil)fosfatul și tris(4-benzil-3,5-dimetilfenil)fosfatul.

În tabelul 2 au fost trecute valorile lungimilor de undă ale maximelor de absorbție în UV și ale coeficienților molari de extincție corespunzători, pentru benzilfenolii folosiți în sinteze, cunoscuți în literatură dar nestudiați în UV, și pentru fosfiții și fosfații corespunzători.

* Nota I a apărut în Analele Universității, București, Serie chimie, XIX, nr, 2, 1970, p. 101.

Tabelul 1

ESTERI AI ACIZILOR FOSFOROS ŞI FOSFORIC

Nr. crt.	Formula structurală	Formula moleculară	P%		$n_{20^\circ}^{D}$ (t.t.°C)	d_4^{20}	Randament, %
			calculat	găsit			
1		$C_{39}H_{33}O_3P$	5,34	5,40 5,38	1,5896	1,1203	94
2		$C_{39}H_{33}O_4P$	5,20	5,23 5,31	96–97		80
3		$C_{42}H_{39}O_3P$	4,97	5,00 4,92	1,5975	1,1234	94
4		$C_{42}H_{39}O_4P$	4,85	4,80 4,85	1,5910	1,1214	94,1
5		$C_{45}H_{45}O_3P$	4,66	4,70 4,72	1,6073	1,1662	90,5
6		$C_{45}H_{45}O_4P$	4,55	4,45 4,35	1,5820	1,0902	81
7		$C_{45}H_{45}O_3P$	4,66	4,54 4,58	1,5899	1,0419	81
8		$C_{45}H_{45}O_4P$	4,55	4,30 4,39	(99–100)		96

De asemenea pentru a putea compara comportarea lor în UV au fost redate grafic curbele de absorbție ale benzilfenolului, tris(benzilfenil)fosfitului și tris (benzilfenil)fosfatului corespunzător (fig. 1—4). Față de spectrul difenilmetanului (11) care are o bandă redusă la 260 nm, (ε = 310), 4-benzilfenolul, care posedă gruparea auxocromică —OH cu electroni neparticipanți (n) ce interferă cu electronii din nucleul benzenic, are o bandă tip benzenoid la 280 nm (ε = = 1938), deplasată spre lungimi de undă mai mari ca efect al necesității unor energii mai mici pentru tranzițiile electronilor. Odată cu deplasarea batocromă are loc și o intensificare a absorbției.

Substituirea hidrogenului fenoxidic cu fosfor prin trecerea benzilfenolului în tris(4-benzilfenil)fosfit are ca urmare un efect hipsocrom, banda aromatică deplasîndu-se la λ_{max} = 275,5 nm. Intensitatea absorbției crește foarte mult (ε = 2864).

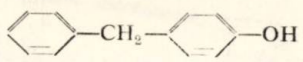
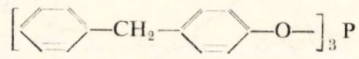
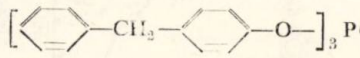
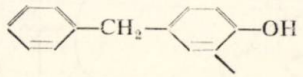
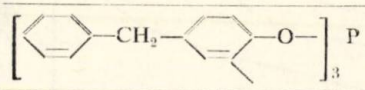
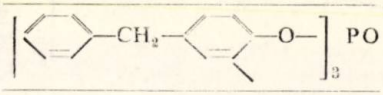
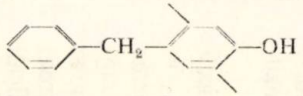
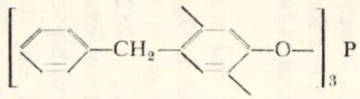
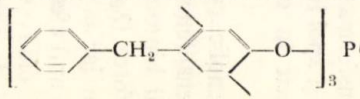
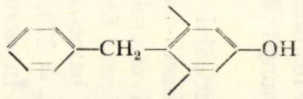
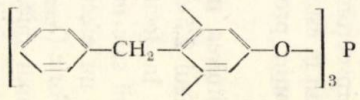
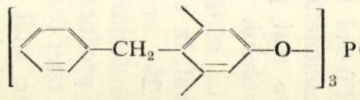
Trecerea de la tris(4-benzilfenil)fosfit la tris(4-benzilfenil)fosfat produce de asemenea un efect hipsocrom, banda de absorbție benzenoidică deplasîndu-se la 265 nm. Cu alte cuvinte efectul batocrom produs ca urmare a substituirii pe nucleul benzenic din difenilmetan cu gruparea hidroxil este redus mult cînd oxigenul fenoxidic este legat covalent de fosfor și mai mult redus, dacă fosforul este legat covalent de un al patrulea atom de oxigen.

Întrucît tris(4-benzilfenil)fosfatul, produs solid, este foarte puțin solubil în solventul folosit pentru ceilalți produși, s-a lucrat cu soluții saturate la care nu s-a determinat concentrația și în consecință nici valoarea coeficienților molari de extincție.

Prezența unui radical metil (în poziția orto față de oxigenul din nucleul fenolic) nu modifică esențial aspectul curbelor și foarte puțin valorile lui λ_{max}, care sînt pentru 2-metil-4-benzilfenol 281 nm (ε = = 2235), pentru tris(2-metil-4-benzilfenil)fosfit, 278 nm (ε = 2186) iar pentru tris(2-metil-4-benzilfenil)fosfat 269,5 nm (ε = 1205).

Tabelul 2

VALORILE λ_{max} și ε_{max} ALE BENZILFENOLILOR, FOSFIȚILOR ȘI FOSFAȚILOR LOR

Nr. crt.	Formula structurală	$\frac{\lambda_{max}, nm}{\varepsilon_{max}}$									
1		286 / 1625	280 / 1938	270,5 / 1438	264,3 / 1313	260,3 / 780					
2		286 / 2294	278,5 / 2809	275,5 / 2864	269,5 / 2791	266,5 / 2427	263,5 / 2255	260,3 / 1945	257 / 1600	255 / 1455	248 / 1255
3		272,5	269	265,5			263	260,3	258,5	255	248
4		286 / 2070	281 / 2235	270 / 1441		264 / 911					
5		286 / 1740	278 / 2186	270 / 2441		266 / 1558	263 / 1415			254,5 / 825	249 / 805
6		287 / 342	275 / 1015	269,5 / 1205		266 / 1049	263 / 972	260,5 / 849	254,5 / 602		249 / 410
7		281 / 2062	278,5 / 2018	275 / 1909	269,5 / 1727	266 / 1303	263 / 1242	260,3 / 1018	257 / 787		249,5 / 615
8		286 / 4375	282 / 4451	270,5 / 2917		266,5 / 2250	263 / 1917	260,3 / 1583	275 / 1367		249,5 / 1350
9		286 / 3428	282 / 3714	278,5 / 4047	270,5 / 3333	266,5 / 2571	263 / 2381	260,3 / 2571	257 / 1714		249,5 / 1600
10		283 / 2310	277 / 2193	269,5 / 1710		266 / 1228	263 / 1117	260,5 / 882	257 / 676		249,5 / 421
11		283 / 1187	275,5 / 1656	269 / 2066		265 / 1802	262,3 / 1916	260,5 / 1646	257 / 1396	254,5 / 1292	249 / 927
12		283 / 1163	278,5 / 1878	269 / 2398		265 / 2041	262,3 / 2149	260,5 / 1918	257 / 1612	254,5 / 1514	249 / 1127

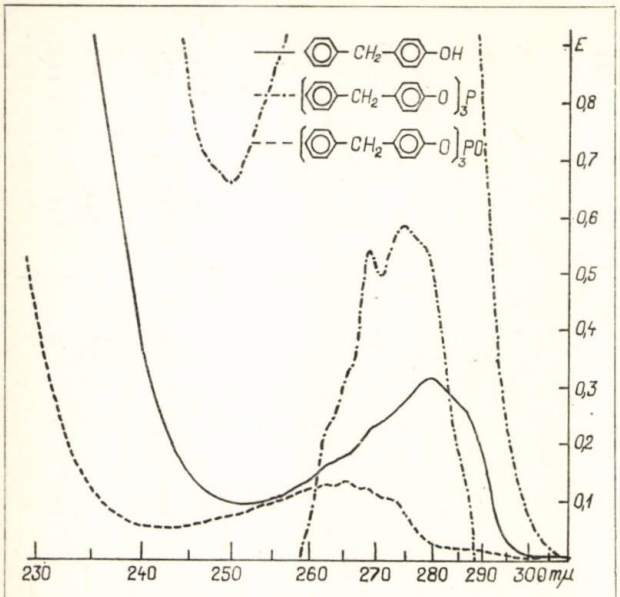


Fig. 1. Spectrele de absorbție în UV ale 4-benzilfenolului, tris(4-benzilfenil)fosfitului și tris(4-benzilfenil)fosfatului.

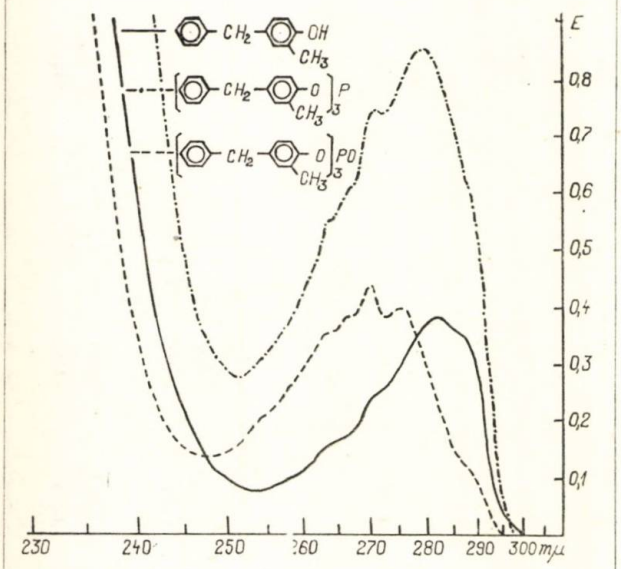


Fig. 2. Spectrele de absorbție în UV ale 4-benzil-2-metilfenolului, tris(4-benzil-2-metilfenil) fosfitului și tris(4-benzil-2-metilfenil)fosfatului.

Efectul hipsocrom prin transformarea 4-benzil-2-metilfenolului în ester fosforos și apoi în ester fosforic este mai puțin pronunțat decît în cazul 4-benzilfenolului.

La substituirea nucleului fenolic cu doi radicali metil, în cazul 2,5-dimetil-4-benzilfenolului, (λ_{max} = = 281 nm în locul efectului hipsocrom în urma transformării sale în ester fosforos (λ_{max} = 282 nm) se produce un efect batocrom iar la transformarea în ester fosforic (λ_{max} = 278,5 nm) efectul hipsocrom este mult mai mic. În cazul cînd cei doi radicali metil sînt în pozițiile 3—5 față de gruparea hidroxil, (ε_{max} = 283 mn), transformarea în ester fosforos și fosforic are un efect hipsocrom λ_{max} = 269,5 nm).

Substituirea benzilfenolului cu un radical metil și cu doi radicali metil are un slab efect batocrom, valorile λ_{max} ale benzilor de tip B crescînd de la 280 la 283 nm.

La analiza spectrală în IR se pun în evidență benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor de legătură P—O—(Ar). Sînt prezente benzi de absorbție în domeniul 990—960 cm^{-1} atribuite vibrației de alungire P—O—(Ar) atît la fosfiți cît și la fosfați.

De asemenea în domeniul 1210—1140 cm^{-1} se găsesc una sau mai multe benzi intense caracteristice vibrațiilor (P)—O—C(aril) atît în fosfiți, cît și în fosfați. Trecerea de la fosfiți la fosfați duce la apariția sau intensificarea unei benzi de absorbție la 1290—1280 cm^{-1} care poate fi atribuită vibrației de alungire a legăturilor P=O.

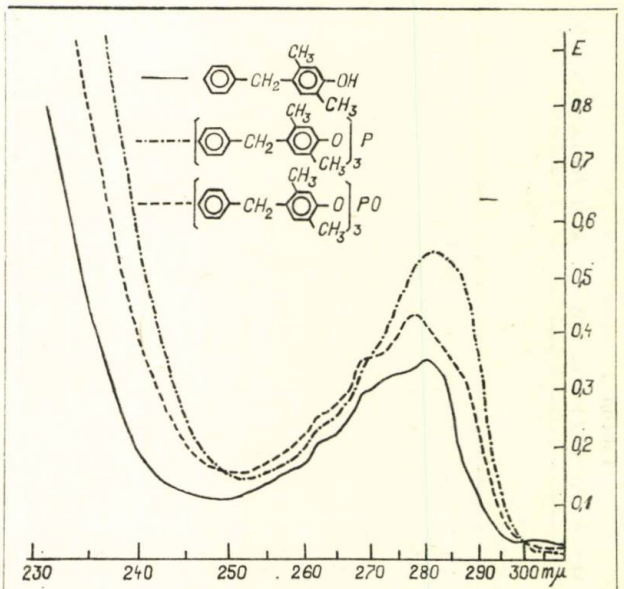


Fig. 3. Spectrele de absorbție în UV ale 4-benzil-2,5-dimetilfenolului, tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil)fosfitului și tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil)fosfatului.

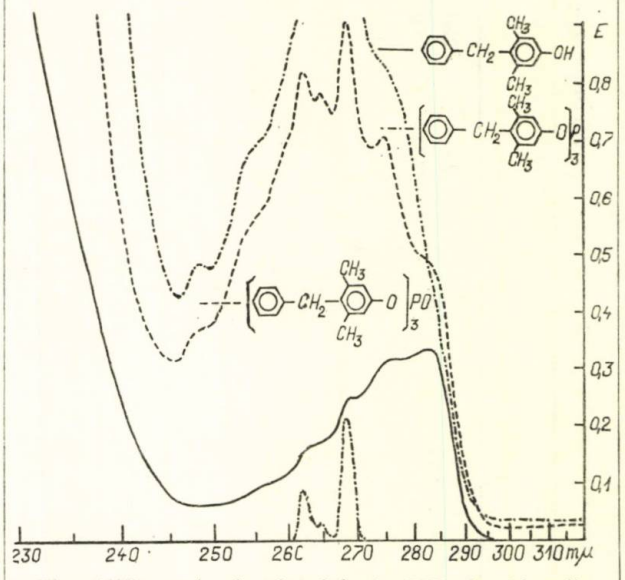


Fig. 4. Spectrele de absorbție în UV ale 4-benzil-3,5-dimetilfenolului, tris(4-benzil-3,5-dimetilfenil)fosfitului și tris(4-benzil-3,5-dimetilfenil)fosfatului.

În figurile 5, 6 sînt date spre exemplificare spectrele de absorbție în IR ale tris(4-benzilfenil)fosfitului și tris(4-benzilfenil)fosfatului. Se observă, urmărind spectrele că pe lîngă benzile datorate vibrațiilor P—O—(C) și (P)—O—(C) comune ambelor produse, tris(4-benzilfenil)fosfatul mai absoarbe și la 1295 cm^{-1}, bandă care lipsește în spectrul (4-benzilfenil)fosfitului și pe care o atribuie frecvenței de alungire a legăturii P=O.

Partea experimentală

Triclorura de fosfor ca și oxiclorura de fosfor folosite au fost produse comerciale.

Benzilfenolul, benzil-2-metilfenolul, 4-benzil-2,5-dimetilfenolul și 4-benzil-3,5-dimetilfenolul au fost obținute din clorură de benzil și fenol în prezență de clorură de zinc după metoda descrisă de S c h o r t și S t e w a r t [7], cu o modificare făcută de noi care constă în distilarea excesului de fenol și nu îndepărtarea lui prin spălare cu soluție de carbonat de sodiu. Produsele de reacție au avut constante identice cu ale produselor descrise în literatură [7—10].

În continuare se prezintă un exemplu de condensare a clorurii de benzil cu 2,5-dimetilfenolul, care nu este descrisă în literatură.

1. *Sinteza benzil-2,5-dimetilfenolului*

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator și termometru s-au introdus 61,85 g (1/2 mol), 2,5-dimetilfenol (B.D.H.), 63,24 g (1/2 mol) clorură de benzil în porțiuni și 1 g clorură de zinc anhidră.

În timpul adăugării clorurii de benzil s-a menținut temperatura la 40°C. După ce toată clorura de benzil a fost adăugată s-a ridicat temperatura la 100°C la care s-a menținut 3 ore. Produsul de reacție a fost separat de clorura de zinc prin decantare și distilat în vid, culegîndu-se fracțiunea ce distilă la 160—165°C la 3 mm Hg. Produsul distilat s-a solidificat; după recristalizare din benzină ușoară a avut temperatura de topire de 65—66°C, randament de 94%.

4-Benzilfenolul obținut în aceleași condiții a avut t.t. = 84°C, 4-benzil-2-metilfenolul t.t. = 49°C identice cu cele menționate în literatură.

La condensarea clorurii de benzil cu 3,5-dimetilfenol rezultă benzil-3,5-dimetilfenolul care recristalizat din benzină (t.f. 65—95°C) a avut temperatura de topire 66—67°C (începe să sublime la 60°C). Produsul de condensare este constituit dintr-un amestec de izomeri 6-benzil-3,5-dimetilfenol 80% și 4-benzil-3,5-dimetilfenol 20%. După recristalizări repetate din benzină s-a separat 4-benzil-3,5-dimetilfenolul cu t.t. = 110°C care a fost folosit la sinteza esterului fosforos.

2. *Sinteza tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil)fosfitului*

Într-un balon de 50 ml cu trei gîturi cu șlif prevăzut cu un refrigerent ascendent cu închidere cu clorură de calciu, termometru, pîlnie picătoare s-au introdus 5 g 4-benzil-2,5-dimetilfenol, 1,1 g triclorură de fosfor și 20 ml benzen. Peste amestecul din balon s-au adăugat cu grijă 2,4-trietilamină. Rapoartele moleculare 4-benzil-2,5-dimetilfenol : PCl_3 : Et_3N au

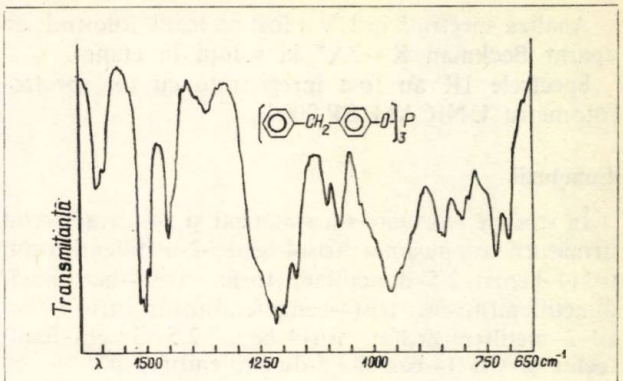


Fig. 5. Spectrele de absorbție în IR ale tris(4-benzilfenil)fosfitului.

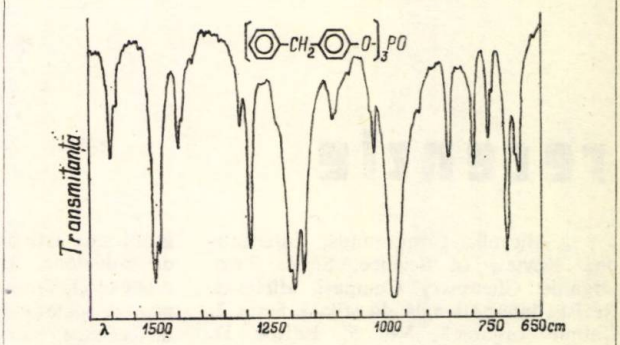


Fig. 6. Spectrele de absorbție în IR ale tris(4-benzilfenil)fosfatului.

fost 3 : 1 : 3. După adăugarea întregii cantități de trietilamină s-a încălzit la temperatura de fierbere a benzenului timp de 8 ore. Produsul rezultat s-a filtrat printr-un creuzet G4 separîndu-se de clorhidratul trietilaminei (solid). Produsul lichid obținut s-a tratat cu alcool etilic anhidru pentru separarea urmelor de materie primă (benzilxilenol). În urma îndepărtării benzenului prin distilare și menținere sub vacuum au rezultat 3,8 g de tris(4-benzil-2,5-dimetil)-fenilfosfit. Randament 90,59%. Produsul este un lichid uleios de culoare galben deschis cu n_{20}^{D} = = 1,6073 și d_4^{20} = 1,1662.

3. *Sinteza tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil)fosfatului*

Într-o instalație similară cu cea descrisă la punctul 2, s-au introdus 5 g 4-benzil-2,5-dimetilfenol, 10 ml benzen în care fenolul s-a dizolvat și 1,2 g (0,7 ml) $POCl_3$. Peste acestea s-au adăugat din pîlnia picătoare 2,4 g (3,3 ml) Et_3N. Rapoartele moleculare 4-benzil-2,5-dimetilfenol : $POCl_3$: Et_3N au fost 3:1:3. După adăugarea întregii cantități de trietilamină s-a încălzit la temperatura de fierbere a benzenului timp de 10 ore. Produsul rezultat a fost prelucrat în mod asemănător fosfitului de la punctul 2. După îndepărtarea solventului prin distilare și menținere sub vacuum au rezultat 5 g de tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil) fosfat. Produsul este un lichid uleios de culoare galbenă cu n_{20}^{D} = 1,5820 și d_4^{20} = 1,0902 căreia i s-a făcut analiza de fosfor (tabelul 1).

Pentru determinarea conținutului de fosfor esterii fosforoși și fosforici au fost oxidați cu amestec sulfonitric la acid fosforic iar acesta a fost dozat ca fosfomolibdat de amoniu [12].

Analiza spectrală în UV a fost realizată folosind un aparat Beckman K—2A* la soluții în etanol.

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UNICAM SP.200G.

Concluzii

În studiile efectuate s-a sintetizat și s-a caracterizat următorii compuși noi: tris(4-benzil-2-metilfenil)fosfit, tris(4-benzil-2,5-dimetilfenil)fosfit, tris(4-benzil-3,5-dimetilfenil)fosfit, tris(4-benzilfenil)fosfat, tris(4-benzil-2-metilfenil)fosfat, tris(4-benzil-2,5-dimetil-fenil) fosfat și tris (4-benzil-3,5-dimetilfenil)fosfat.

* Spectrele electronice au fost obținute de Magdalena Bossanyi, Institutul de chimie—Cluj-Napoca.

Bibliografie

1. Iovu, M., Voina Ec. și Miclovici, N. Analele Univ. Buc. Chimie, **19**, 2, 1970, p. 102.
2. Byron, A. H. United States Rubber Co, Brevet belgian 643.973, iun. 1964 Chem. Abstr. **63**, 1965, p. 14763.
3. * * * United States Rubber Co, Brevet SUA, 3401.301, aug. 1964, Chem. Abstr. **62**, 1965 p. 14.913.
4. Kline, R. H. Goodyear Tire and Rubber Co Brevet francez 1319836, 1963, Chem. Abstr. **85**, 1963, p. 14.273.
5. Tivunin, V. S. și Ivanova, R. G. 2 Kamai; J. Obs. Himii, 38 (C) 5, 1968, p. 1062.
6. Corswell, Th. S. Monsanto, Brevet SUA, 2200713, 14 mai, 1940. Chem. Abstr. 1940, p. 6810.
7. Schort, W. F. și Stewart, L. J. Chem. Soc. 1929, p. 555.
8. Buu-Hoi, Ng. P., Michel, Sy și Michel N., Compt. rend. **204**, 1962 p. 4476. Chem. Abstr. **57**, 1962 p. 9713 i.
9. Huston, R. C., Swartont, H. A. și Wardwell, G. K. J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1930, p. 4486.
10. Elikobaisi, F. M. și Hickinobottom, W. J. J. Chem. Soc. 1959, p. 1873.
11. Kortum G. și Dreesen, G. Chem. Ber. **84**, 1951, p. 182.
12. Kasterina, T. H. și Kalinina, L. S. Himiceskie metodî isledovania sinteticeskih smol i plasticeskih mass. Edit. Goshimizdat, Moscova, 1963, p. 37—38.

* * *

recenzie

* * * Alicyclic Compounds, International Review of Science, Series Two, Organic Chemistry. **Compuși aliciclici. Revista internațională de știință.** Seria 2. Chimie organică, Vol. 5, Editor D. Ginsburg, Ed. Butterworth, Londra, 1976, XII + 432 pag.

Cu cîțiva ani în urmă, Editura Butterworth din Anglia și-a propus publicarea unor serii de volume cuprinzînd recenzarea literaturii de specialitate din toate domeniile științei. Fiecare serie de volume cuprinde o prezentare critică a literaturii din ultimii doi ani premergători predării manuscrisului. În prima serie (apărută în 1973), se fac referiri la literatura veche semnificativă în domeniul respectiv. Cea de-a doua serie de volume, din care face parte și volumul de față, cuprinde exaustiv literatura anilor 1972—1973, cu referiri la literatura mai semnificativă din anii 1970—1971, pe de o parte, și 1974—1975, pe de altă parte. Primul capitol din „Alicyclic Compounds-Series Two" este intitulat „Structura compușilor aliciclici", semnat de N.M.D. Brown și D. J. Cowley. Se pune un accent deosebit pe metodele care dau un răspuns categoric în probleme de structură (spectroscopia de microunde, difracția electronică, cristalografia de raze X), precum și pe calculele teoretice privind fie structura electronică, fie structura geometrică (sau conformațiile stabile) și parametrii termodinamici. Ultimile secțiuni ale capitolului, cuprinzînd însă un volum mare de literatură se referă la metode mai puțin precise și de sine stătătoare (spectroscopia în ultraviolet și dicroismul circular și dispersia rotatorie optică, metode spectroscopice ca IR și RMN, spectrometria de masă etc.).

Capitolul semnat de J. Martin este cel mai amplu din carte. Sintezele produșilor naturali, sau a unor produși care au constituit subiectul altor monografii sau articole de ansamblu (sinteze de bulvalene, de fulvene, de ciclobutadiene etc,), sînt amintite numai în măsura în care metodele respective sînt deosebit de eficace sau prezintă un caracter general. Capitolul este împărțit în metode generale, sinteze de compuși monociclici (separat pe fiecare sistem ciclic), sinteze de compuși biciclici (separat pe sisteme biciclo (m, n, O) alcanice și biciclo (m, n, o) alcanice), sinteze de compuși tri- și policiclici, ultima secțiune a capitolului fiind dedicată sintezei unor sisteme aliciclice cu morfologie aparte (adamantani, asterani, compuși cușcă, rotani).

Metodele generale de sinteză a compușilor aliciclici apărute în perioada 1969—1973 sînt în mare parte metode clasice modificate sau extinse. Se insistă asupra faptului că în obținerea produșilor aliciclici, ciclizarea este o fază, de obicei una inițială, modificarea grupelor funcționale obținute în ciclizare fiind problema cea mai dificilă în sinteză. Dintre metodele noi apărute în perioada considerată se pot menționa transformarea diolilor în alchene, transformarea grupei carbonil într-o grupă metilen, evitînd sinteza Wittig. Metodele generale expuse la începutul capitolului, sînt urmărite în cadrul fiecărui sistem ciclic și policiclic în parte, alături de metodele specifice pentru fiecare sistem.

În prezentarea metodelor convenționale de sinteză se insistă în special asupra modificărilor sintezelor clasice, și anume asupra acelor modificări care prezintă avantajul practic cel mai mare. Astfel, în ciclizarea intramoleculară a alcoolilor nesaturați (procedeu frecvent întîlnit în sinteza de terpinoide) se insistă asupra sintezei de cetone ciclice și policiclice, pornind de la derivați clorvinilici; în sinteza Diels-Alder se insistă asupra obținerii de cetone monociclice și biciclice printr-o variantă rezultată din sinteza elaborată de Corey și colab. a prestaglandinelor. Ultima secțiune dedicată compușilor policiclici cu morfologie specifică cuprinde totuși discutarea a 100 de lucrări, ceea ce, raportat la numărul de citate de literatură și împărțirea capitolului, arată interesul cercetării chimice organice în acest domeniu. Acest interes este deșteptat de contribuțiile unor cercetători binecunoscuți (Musso, Conia), de interesul practic pe care acești derivați îl pot prezenta, cît și de implicațiile pe care chimia acestor derivați policiclici o prezintă în cunoașterea reacțiilor compușilor organici. Autorul capitolului insistă critic asupra aplicațiilor practice în sinteză, fără a neglija însă aspectele teoretice.

Următoarele capitole se referă la diverse alte aspecte de importanță majoră în chimia compușilor aliciclici: analiza conformațională termoliza compușilor ciclici și policiclici, fotochimia acestor compuși, relații între structură și reactivitatea compușilor aliciclici. Ca și în cazul capitolelor precedente, se discută practic numai progresele realizate în aceste domenii, accentul principal căzînd totuși pe aplicabilitățile practice din aceste domenii.

Ultimul capitol, semnat de D.Ginsburg, editorul acestui volum, este dedicat chimiei propelanilor. Deși chimia acestor derivați se referă în special la perspective de sinteză, autorul demonstrează că aceste probleme prezintă interes pentru întreaga chimie organică, teoretică și aplicativă. Trebuie menționat faptul că subiectul acestui capitol a fost tratat de profesorul Ginsburg într-o conferință pe care a ținut-o la București.

Monografiile editate de editura Butterworth, așa cum rezultă din această recenzie, sînt deosebit de utile tuturor celor care lucrează în chimia organică teoretică sau aplicativă.

F. BADEA

▲ ▲ ▲

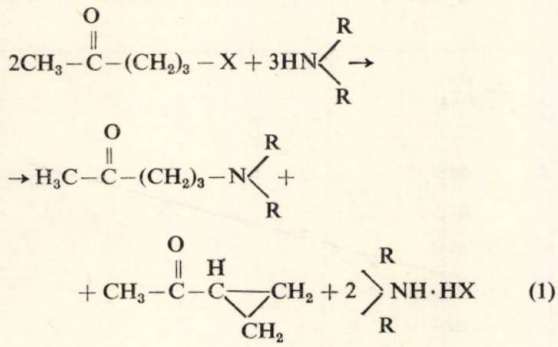
TATIANA ONCESCU
LIDIA DIMOFTE

Studiul cinetic asupra reacției dintre 5-brom-2-pentanonă și dietilamină. I

D.C. 541.124:547.284.5

The paper deals with the kinetics of the reaction between 5 bromo-2-pentanone and diethylamine in benzene and in the absence of the solvent. One has determined the rate constants with respect of the initial substance and final products. The total reaction as well as both twin parallel processes that participate to reaction verified a second order kinetics.

Reacția 5-halo-2-pentanonelor cu aminele este o reacție uzuală de sinteză a 5-amino-2-pentanonelor, importanți intermediari în sinteza unor medicamente de tip clorochin-hidroxiclorochin [1—5] și a unor medicamente cu structură indolică [6—9]. Reacția globală a acestei sinteze este:



Rezultă deci alături de produsul principal de sinteză 5-amino-2-pentanonă și un produs secundar nedorit, acetilciclopropanul (ACP).

În această lucrare se prezintă studiul cinetic al sintezei 5-dietil amino-2-pentanonei numită și novalcetonă (NC) din 5-brom-2-pentanonă (5BrP) și dietilamină (DEA) pentru care nu există nici o indicație în literatura de specialitate.

Partea experimentală

Reactivi folosiți:

— 5-brom-2-pentanona (5BrP) care s-a preparat printr-un procedeu stabilit de I.C.C.F.;

— dietilamină (DEA), Austranal-purum;

— benzen „Reactivul" în prealabil anhidrizat pe sodiu și distilat.

Soluțiile benzenice de 5 BrP și DEA în concentrațiile de lucru, au fost închise în fiole de sticlă, în compartimente separate, ca în figura 1, care au permis prin agitarea lor, amestecarea reactanților la momentul inițial.

Fiolele au fost ținute în termostat la temperatura dorită, iar după intervale cronometrate, introduse brusc într-un amestec răcitor pentru stoparea reacției; apoi au fost deschise și din lichidul supernatant s-au extras probe de cîte 5μl, care au fost analizate cromatografic. S-au efectuat în paralel analize pe două cromatografe și anume: pe un cromatograf C. Erba — Fractovap 2400 V pentru determinarea 5 BrP și NC și pe un cromatograf Siemens Universal pentru determinarea ACP. Ambele cromatografe aveau detector de conductibilitate termică.

Condițiile de lucru, la cromatograful C. Erba au fost următoarele:

— coloană metalică cu lungimea de 1 m și cu diametru de 6 mm, umplută cu Cromosorb W silanizat (0,251—0,195 mm) impregnat cu 5% Silicon SE 30;

— temperatura coloanei, 110°C;

— temperatura injectorului, 150°C;

— temperatura detectorului, 150°C;

— debitul gazului purtător H_2, 60 ml/min.

La cromatograful Siemens unde s-a determinat ACP, s-au folosit următoarele condiții de lucru:

— coloană metalică de 1,80 m și ∅ 6 mm, umplută cu celită C_{22} (0,500—0,251 mm) impregnată cu 20% tricrezilfosfat;

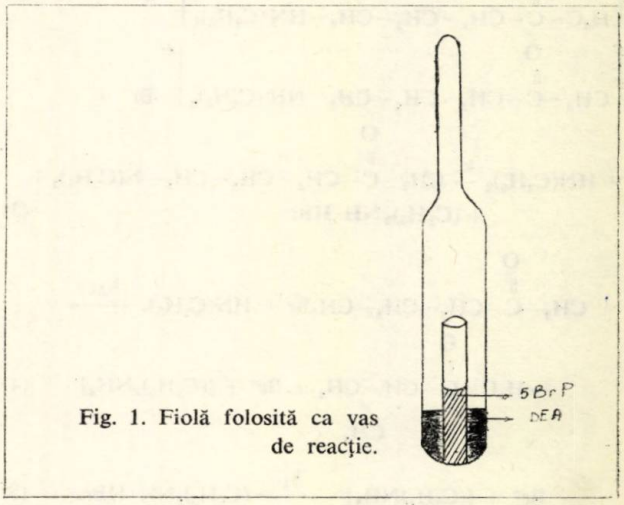


Fig. 1. Fiolă folosită ca vas de reacție.

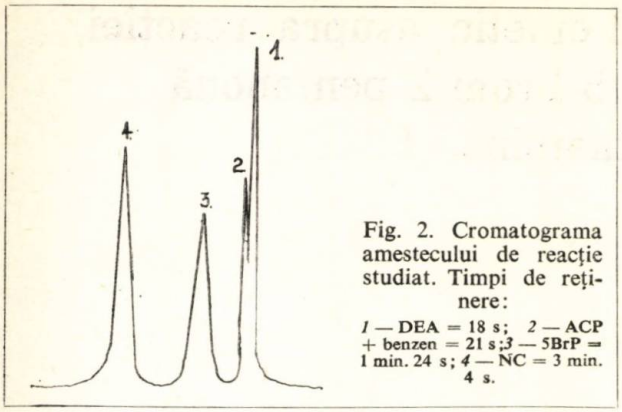


Fig. 2. Cromatograma amestecului de reacție studiat. Timpi de reținere: *1* — DEA = 18 s; *2* — ACP + benzen = 21 s; *3* — 5BrP = 1 min. 24 s; *4* — NC = 3 min. 4 s.

— temperatura coloanei, 120°C;
— temperatura detectorului, 120°C;
— temperatura injectorului, 170°C;
— debitul gazului purtător H_2, 110 ml/min.

Etalonările s-au efectuat cu substanțe a căror puritate s-a verificat prin metode chimice și gaz cromatografice.

A fost avantajos să se lucreze pe două cromatografe cu coloane diferite, întrucît așa cum se vede din figura 2, cînd se folosește o singură coloană la cromatograful C. Erba, ACP nu s-a putut separa de benzen. Cum ACP se formează în cantități foarte mici această interferență duce la erori de determinare mai mari decît cele admisibile.

Erorile în determinarea concentrației de ACP, și în aceste condiții de lucru, sînt mult mai mari decît cele de la dozarea 5 BrP și NC (10%).

Deoarece bromhidratul de dietilamină (DHBr) precipită în timpul reacției, el a fost dozat la fiecare moment al reacției, trecînd proba cantitativ cu alcool la balon cotat de 25 ml. În acest scop s-a titrat bromul argentimetric folosind eozina ca indicator.

Rezultate

Reacția totală (1) decurge în realitate prin următoarele etape principale:

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2Br + HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_{NC}} \left[H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-HN(C_2H_5)_2\right]^+ Br^- \quad (2)$$

$$\left[CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-NH(C_2H_5)_2\right]^+ Br^- +$$

$$+ HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_1} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 +$$

$$+ (C_2H_5)_2NH\cdot HBr \quad (3)$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2Br + HN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_{ACP}}$$

$$\rightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\diagdown\,\diagup\ CH_2}{CH}-CH_2 + Br^- + [(C_2H_5)_2NH_2]^+ \quad (4)$$

$$Br^- + [(C_2H_5)NH_2]^+ \xrightarrow{k_1'} (C_2H_5)_2NH\cdot HBr. \quad (5)$$

În acest caz viteza de reacție este:

$$-\frac{dC_{5BrP}}{dt} = k_{5BrP}\, C_{5BrP}\, C_{DEA} \quad \text{unde} \quad k_{5BrP} =$$

$$= k_{NC} + k_{ACP}. \quad (6)$$

În aceste condiții apare evident că cinetica reacției de dispariție a 5BrP din sistem urmărește consumarea ei în cele două reacții paralele gemene (2) și (4): prima o reacție de substituție nucleofilă în care se formează NC, cealaltă o reacție de eliminare γ în care se formează ACP.

Fiecare în parte și deci și reacția globală verifică ecuația cinetică a reacțiilor de ordinul II:

$$k_2 = \frac{2{,}303}{(b-a)\,t} \cdot \lg \frac{a}{b} \cdot \frac{b-x}{a-x} \quad (7)$$

în care:

k_2 este constanta de viteză a procesului considerat;
a — concentrația inițială a 5BrP;
b — concentrația inițială a DEA;
x — diminuția de concentrație a 5-brom-2-pentanonei respectiv cantitatea de produs de reacție, formată la timpul considerat.

Reacția studiată s-a executat pentru raportul $C_{DEA}/C_{5\,BrP} \approx 2$, la diferite concentrații molare ale reactanților, și anume: 2,1/1; 1,4/0,67; 0,7/0,325.

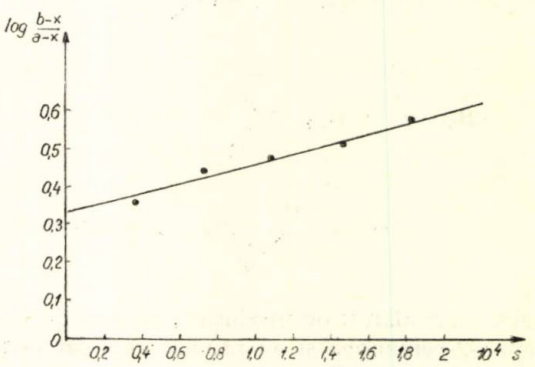


Fig. 3. Variația $\lg \frac{b-x}{a-x}$ funcție de timp, în raport cu substanța inițială — 5 brom-2-pentanona, T = 40°C.

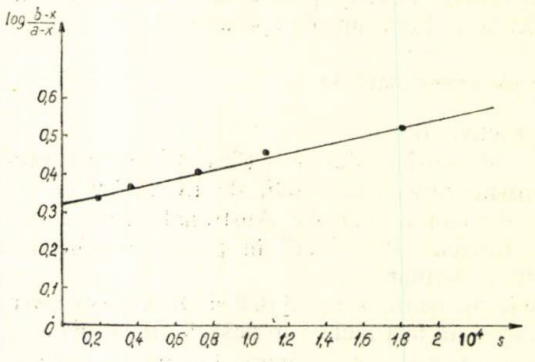


Fig. 4. Variația $\lg \frac{b-x}{a-x}$ funcție de timp în raport cu produsul principal de reacție — novalcetona, T = 40 °C

Ea a fost urmărită atît în raport cu formarea produşilor de reacţie NC, ACP, DHBr, cît şi în raport cu consumarea substanţei iniţiale 5BrP. Pentru exemplificare, în tabelul 1 se dau, pentru una din temperaturile de lucru, valorile concentraţiilor determinate experimental prin metodele menţionate, necesare pentru valorificarea ecuaţiei 7.

Din ultima coloană se vede că raportul dintre C_{NC} şi suma $C_{NC} + C_{ACP}$ este aproape 1, deci în orice moment al reacţiei $C_{ACP} \ll C_{NC}$.

Aceasta înseamnă că procesul de eliminare γ este mult mai lent decît cel de substituţie nucleofilă determinant de viteză.

Constanta de viteză k_2 s-a obţinut prin valorificarea unor date ca cele prezentate în tabelul 1, aplicînd metoda celor mai mici patrate pentru reprezentarea grafică $\lg \frac{b-x}{a-x}$ funcţie de timp.

Exemplificăm rezultatele obţinute la temperatura de 40°C, pentru evaluarea constantelor de viteză în raport cu substanţa iniţială şi produsul principal de reacţie (fig. 2 şi 3).

Din grafice se observă că ordonata la origine obţinută, corespunde satisfăcător valorii raportului de concentraţii folosit

$$\lg \frac{b}{a} = \frac{2,1}{1} = 0,322.$$

Valorile constantelor de viteză, pentru toate temperaturile de lucru, determinate în acest mod sînt consemnate în tabelul 2.

În ultima coloană s-a calculat raportul $\frac{k_{NC}}{k_{5BrP}} = 0,94$ în bună concordanţă cu cel calculat în ultima coloană din tabelul 1. Reluînd experienţele şi pentru alte concentraţii molare ale reactanţilor, şi anume $a = 0,67$; $b = 1,4$ şi $a = 0,325$; $b = 0,7$ dar păstrînd acelaşi raport se obţin datele din tabelele 3 şi 4. Se observă că valorile constantelor de viteză rămîn practic aceleaşi în limitele erorilor experimentale, dar viteza de reacţie se micşorează pe măsură ce scad concentraţiile reactantului, aşa cum se vede în ultima coloană a tabelelor 2, 3 şi 4.

Din tabelele 2 şi 3 rezultă că relaţia (6) $k_{NC} + k_{ACP} = k_{5BrP}$ este satisfăcător verificată de datele experimentale obţinute. În cazul rezultatelor prezentate în tabelul 4, referitoare la concentraţiile cele mai mici utilizate pentru reactanţi, concentraţia ACP fiind corespunzător foarte mică, determinarea ei experimentală este susceptibilă de erori foarte mari. În aceste condiţii nu s-a mai putut determina constanta de viteză k_{ACP}. La conversia totală a 5BrP s-a determinat valoarea concentraţiei ACP, care corelată cu concentraţia corespunzătoare a NC, a

Tabelul 1

VARIAŢIA CONCENTRAŢIILOR PARTICIPANŢILOR LA REACŢIE, ÎN SOLUŢIE BENZENICĂ LA T = 60°C.
$a = 1$ mol/l; $b = 2,1$ mol/l.

t, h	5BrP, mol/l	NC, mol/l	ACP, mol/l	DHBr, mol/l	Conversie, %	$\frac{C_{NC}}{C_{NC} + C_{ACP}}$
0,25	0,85	0,127	—	0,155	15	—
0,50	0,69	0,276	0,010	0,300	31	0,97
1,0	0,47	0,480	0,020	0,510	53	0,96
1,5	0,41	0,540	0,032	0,580	58	0,95
2,0	0,35	0,600	0,040	0,645	65	0,94
3,0	0,27	0,640	0,052	0,760	73	0,93
5,0	0,16	0,760	0,058	0,820	84	0,93

Media 0,95

Tabelul 2

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA TEMPERATURILE DE LUCRU
$a = 1$ mol/l; $b = 2,1$ mol/l.

T, °C	k_{5BrP}	k_{NC}	k_{ACP}	k_{DHBr}	$\frac{k_{NC}}{k_{5BrP}}$	Conversie după 0,5 h, %
	1 mol^{-1} s^{-1}					
40	$0,24 \cdot 10^{-4}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-6}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	0,94	20
50	$0,42 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-5}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$	0,94	33
60	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$0,55 \cdot 10^{-4}$	$0,18 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-4}$	0,95	42
80	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-5}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$	0,93	60

Media = 0,94

Tabelul 3

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

a = 0,67 mol/l; b = 1,4 mol/l.

T°,C	k_{5BrP}	k_{NC}	k_{ACP}	k_{DHBr}	$\frac{k_{NC}}{k_{5BrP}}$	Conversie după 0,5 h, %
	1 mol^{-1} s^{-1}					
50	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-5}$	$0,43 \cdot 10^{-4}$	0,93	20
60	$0,61 \cdot 10^{-4}$	$0,57 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$	0,94	31
80	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,93	40
90	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$	$0,47 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	0,92	52

Media = 0,93

Tabelul 4

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

a = 0,325 mol/l; b = 0,7 mol/l

T,°C	k_{5BrP}	k_{NC}	k_{DHBr}	$\frac{k_{NC}}{k_{5BrP}}$	Conversie după 0,5 h, %
	1 mol^{-1} s^{-1}				
70	$0,83 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-4}$	0,90	12,2
80	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-3}$	0,92	25
90	$0,21 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-3}$	0,95	31,5

Media = 0,92

Tabelul 5

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA TEMPERATURA DE 40°C

a mol/l	b mol/l	$\frac{b}{a}$	k_{5BrP} 1 mol^{-1} s^{-1}	k_{NC} 1 mol^{-1} s^{-1}	Conversie după 0,5 h, %
0,55	2,0	3,63	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-4}$	18
0,55	3,56	6,47	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,17 \cdot 10^{-4}$	20
0,55	4,4	8,0	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-4}$	35
0,55	7,0	12,77	$0,21 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-4}$	50

condus la valoarea 0,93 a raportului:

$$\frac{k_{NC}}{k_{5BrP}} = \frac{C_{NC}}{C_{NC} + C_{ACP}}.$$

Ea este într-o bună concordanță cu valorile medii din tabelele 2, 3, 4. Într-o altă serie de experiențe s-a schimbat raportul de concentrație al reactanților variind sistematic concentrația DEA și menținînd constantă concentrația 5BrP a = 0,55 mol/l. În tabelul 5 sînt prezentate valorile constantei de viteză obținute în aceste condiții la temperatura de 40°C.

Din tabelul 5 se observă că constanta de viteză k_{5BrP}, nu variază cu concentrația aminei și anume își păstrează aceeași valoare cu cea obținută pentru raportul studiat anterior $\frac{b}{a} \simeq 2$ (vezi tabelul 2).

Viteza de reacție însă crește cu creșterea concentrației în amină, așa cum se poate vedea din ultima coloană din tabelul 5. În schimb valoarea constantei de viteză a procesului de formare a NC, scade treptat cu creșterea concentrației de amină.

Într-o altă serie de experiențe s-a lucrat în exces mare de DEA folosit chiar ca solvent. Variind concentrația 5BrP și păstrînd practic constantă concentrația excedentară de amină (8,5—9 mol/l), s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 6.

Și în acest caz se constată că k_{5BrP} se menține constant ca valoare. Constanta k_{NC} scade în continuare ajungînd practic la jumătatea valorii constantei de viteză totale k_{5BrP}. În ceea ce privește constanta de viteză k_{ACP} se constată că reacția de eliminare γ este mai favorizată în exces de amină, decît la concentrații mici ale acesteia (vezi tabelul 2). Conform relației 6, ar fi trebuit însă ca valoarea k_{ACP} să crească corespunzător scăderii constantei k_{NC}. În realitate din tabelul 6 se observă că ecuația 6 nu mai este verificată în exces de amină.

Tabelul 6

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ DE ORDINUL II ÎN EXCES DE DEA. T = 40°C.

a	b	$\frac{b}{a}$	k_{5BrP}	k_{NC}	k_{ACP}	Conversie după 0,5 h, %
			1 mol^{-1} s^{-1}			
1,0	8,44	8,44	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \cdot 10^{-5}$	56
0,76	8,60	11,30	$0,21 \cdot 10^{-4}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$	56
0,62	8,90	14,30	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \cdot 10^{-5}$	49
0,55	8,95	16,30	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-5}$	45

Tabelul 7

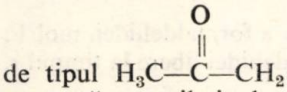
VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ, ÎN EXCES DE REACTIV, PENTRU CELE DOUĂ ORDINE DE REACȚIE

a	b	$\frac{b}{a}$	5 Br P		NC	
			k_1 s^{-1}	k_2 l mol^{-1} s^{-1}	k_1 s^{-1}	k_2 l mol^{-1} s^{-1}
1,0	8,44	8,44	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	$0,093 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$
0,76	8,60	11,3	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-4}$	$0,103 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$
0,62	8,90	14,3	$0,20 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,106 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$
0,55	8,95	16,3	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,089 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$
		Media	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$

Acest rezultat s-ar putea datora mai multor cauze; astfel, dacă ACP format se consumă în alte reacții secundare, scăderea concentrației sale se reflectă în valoarea constantei de viteză k_{ACP} mai mică decît cea așteptată.

O astfel de comportare poate fi atribuită unor reacții de autocondensare a ACP în mediu bazic [10, 11] ca și a unor reacții de condensare cu cetone, respectiv cu NC care se formează preponderent în sistem [10].

Această din urmă posibilitate poate explica și faptul că valoarea constantei de viteză k_{NC}, scade în exces de amină. În condițiile existenței unei concentrații de bază, mai mari poate intra în competiție și un alt proces paralel pentru consumarea reactantului inițial 5BrP și anume o eliminare β. Aceasta trebuie să conducă la formarea unei cetone nesaturate



de tipul $H_3C—C—CH_2=CH—CH_3$ care, pe de o parte să contribuie la valoarea mai scăzută a lui k_{NC}, iar pe de altă parte să justifice valoarea constantă a lui k_{5BrP}, pentru orice concentrație de amină. În sprijinul acestor considerații vin experimentele care au permis separarea prin cromatografie a încă două cetone. Singura informație obținută cu privire la structura lor, este cea prin analiză elementară care arată că produșii respectivi nu conțin azot și brom în molecula lor. În exces mare de DEA reacția devine o reacție pseudomonomoleculară a cărei constantă de viteză capătă forma:

$$k = \frac{2,303}{bt} \lg \frac{a}{a - x} \qquad (8)$$

concentrația b a aminei se păstrează practic constantă în timpul reacției astfel că $kb = k_1$. În tabelul 7 sînt redate valorile constantei de viteză k_{5BrP} și k_{NC}, calculate pentru cele două ordine de reacție, la diferite rapoarte molare ale reactanților.

Pentru a putea compara constantele de viteză calculate în cele două cazuri, valoarea constantei pseudomonomoleculare k_1, trebuie divizată prin concentrația b a aminei, cînd se obține valoarea medie $0,2.10^{-4}$ pentru 5BrP, $0,11.10^{-4}$ pentru NC, în bună concordanță cu valorile medii k_2 din coloanele 5 respectiv 7.

Bibliografie

1. Johnson, W. S. și Buell, B. G., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 4513.
2. Johnson, W. S., Brevet S.U.A. 2653940 sept. 29, 1953.
3. Bekhli, A. F., Brevet U.R.S.S. 122751, 1952.
4. Surrey, A. R. și Hammer, H. P., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 1814. Brevet S.U.A. 2546658, 1951; C. A. **45**, 1951, p. 7155.
5. Surrey, A. R., Brevet R.F.G. 838142, 1952; C.A. **50**, 1956, p. 1091; Brevet englez 680255, 1952.
6. Sydney, A., Brevet S.U.A. 3547922, dec. 1970.
7. Grandberg, i. I. și Zuianova, T. I., Khim. Geterotrikl Soedin, 5, 1968, p. 875.
8. Thomae, K., Brevet belgian, 6511253, 1967.
9. Laskovski, S. C., Brevet francez 1551082, 1968.
10. Nielsen, A. T., Moore, D. W., Highberg, K., J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 3691.
11. Shteinshneider, S. V. și Shafran, R. N., Izv. Acad. Nauk. U.R.S.S. Ser. Khim. 1972, p. 896.

ALEXANDRINA WEIDENBĂCHER
MARIA DIETRICH

Studiul cinetic al metilolării cicloetilenureei

D.C.677.862.25

The synthesis of dimethylolcycloethylenurea by the methylolation of cycloethylenurea with formaldehyde solution in both basic and acid catalysis has been followed. There have been found the data required for calculating the speed constant and the activation energy for the first reaction gradient as well as for applying a numerical calculus to the determination of the speed constants of the two parallel and consecutive reactions taking place at the synthesis of this product.

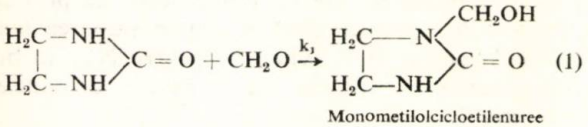
În procesul de înnobilare a fibrelor textile se folosesc auxiliari textili din diferite clase de substanţe, care, aplicate pe fibra textilă, conferă acesteia proprietăţi şi calităţi mai bune.

Din grupa substanţelor folosite pentru neşifonabilizarea ţesăturilor din fibre celulozice face parte şi răşina de tip „reactant" — dimetilolcicloetilenureea — care, datorită celor două grupe metilolice existente în moleculă, se poate reticula cu grupele OH^- din fibra celulozică, reducînd astfel numărul acestora, implicit capacitatea de umflare, îmbibare a fibrei cu apă. Toate acestea duc la scăderea unghiului de şifonare, deci la o ţesătură calitativ îmbunătăţită ceea ce se urmăreşte prin tratarea cu această răşină [1].

S-a urmărit cinetica reacţiei de sinteză a dimetilolcicloetilenureei prin metilolarea cicloetilenureei cu soluţie de formaldehidă, atît în cataliză bazică, cît şi acidă, găsindu-se în final datele necesare pentru calcularea constantei de viteză şi a energiei de activare pentru prima treaptă de reacţie, (1) cît şi pentru aplicarea unei metode numerice de calcul a constantelor de viteză ale celor două reacţii paralele şi consecutive (1,2) care au loc la sinteza acestui produs.

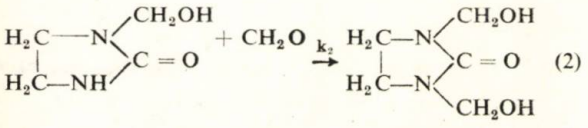
I. Mecanismul de reacţie

Reacţia de metilolare a cicloetilenureei este o reacţie de ordinul 2, consecutivă, care decurge conform ecuaţiilor chimice:



(1)

Monometilolcicloetilenuree



(2)

Dimetilolcicloetilenuree

Prin adiţia formaldehidei la gruparea carbamidică se formează o grupare metilolică reactivă.

Adiţia poate decurge atît în cataliza acidă, cît şi în cataliză bazică, mecanismul de reacţie propus de alţi autori [1] fiind următorul:

a. *Mecanismul de reacţie în mediu acid*

Formaldehida în mediu acid este mult activată. Se formează un carbocation (reacţia 3) care prin adiţie la compusul ce conţine gruparea $> NH^-$ dă naştere la compusul N metilolic protonizat (reacţia 4):

$$CH_2O + H^+ \rightleftarrows {}^+CH_2OH \quad (3)$$

$$> NH + {}^+CH_2OH \rightleftarrows {}^+NH-CH_2OH \quad (4)$$

$$> NH^+-CH_2OH \rightleftarrows > N-CH_2OH + H^+ \quad (5)$$

Prin deprotonizarea acestuia se ajunge la produsul finit metilolat (reacţia 5).

b. *Mecanismul de reacţie în mediu bazic*

În cataliză bazică compusul ce conţine gruparea > NH cedează bazei un proton (reacţia 6), iar anionul format va reacţiona cu formaldehidă (reacţia 7).

$$> NH + B \rightleftarrows > N^- + BH^+ \quad (6)$$

$$> N^- + CH_2O \rightleftarrows N-CH_2O^- \quad (7)$$

$$> N-CH_2O^- + BH^+ \rightleftarrows > N-CH_2OH + B^+ \quad (8)$$

Prin cedarea protonului de către bază se ajunge în final la produsul metilolat (reacţia 8).

II. Cinetica chimică

Pentru determinările cinetice asupra mersului reacţiei de metilolare a cicloetilenureei cu formaldehida, s-a urmărit practic variaţia concentraţiei formaldehidei libere în timp. S-au efectuat experimentări atît la rapoarte molare cicloetilenuree/formaldehidă de 1/1, cît şi de 1/2. Pe baza rezultatelor obţinute la raportul molar CEU/CH_2O 1/1 s-au calculat constantele de viteză pentru prima treaptă de reacţie (1) aplicînd expresia de calcul pentru reacţiile de ordinul 2 [2]:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} \quad (9)$$

unde:

c_0 este concentraţia iniţială a formaldehidei, mol/l;
c — concentraţia formaldehidei libere la timpul t, mol/l;
t — timpul.

Pentru determinarea constantei de viteză (reacţia 1) s-au luat în considerare rezultatele experimentărilor efectuate atît în cataliză acidă, cît şi în cataliză bazică, la temperaturi de 25, 35 şi 50°C, precum şi la diferite cantităţi de catalizator.

Se observă că în condiţii identice de temperatură, reacţia decurge mai încet în cataliză acidă decît în cataliză bazică, constantele de viteză fiind evident mai mari în cataliză bazică, decît în cea acidă (fig. 1, 2 şi 3).

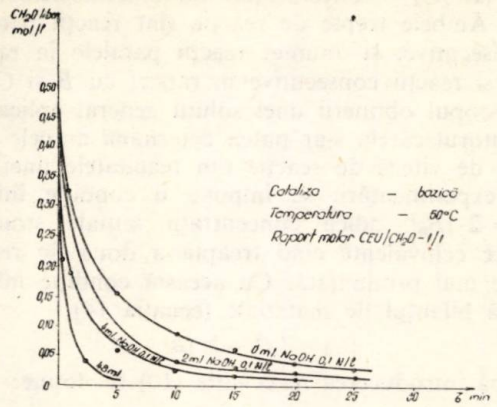


Fig. 1. Variația concentrației formaldehidei libere în timp.

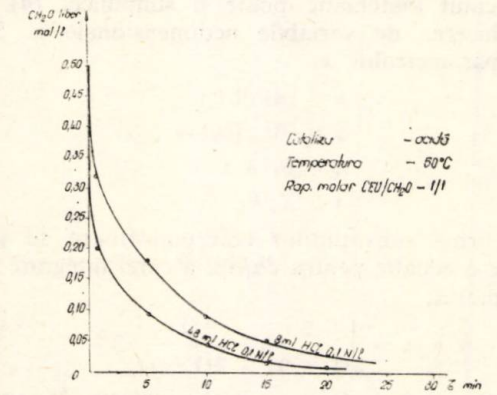


Fig. 2. Variația concentrației formaldehidei libere în timp.

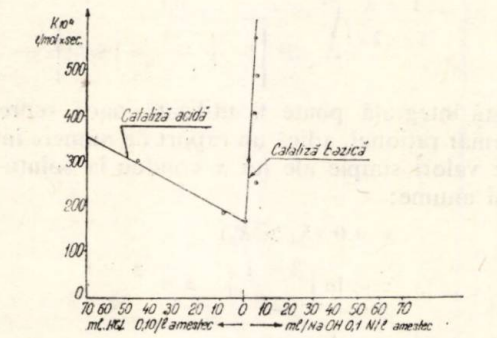


Fig. 3. Variația constantei de viteză în funcție de cantitatea de catalizator [$T = 50°$]

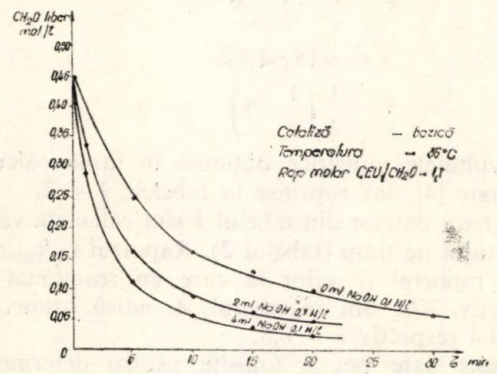


Fig. 4. Variația concentrației formaldehidei libere în timp.

Experimentările efectuate în cataliză bazică la diferite temperaturi arată o creștere a vitezei de reacție atît prin ridicarea temperaturii (fig. 1, 4 și 5), cît și prin mărirea cantității de catalizator (fig. 6).

Au fost trasate dreptele Arrhenius (fig. 7), iar după prelucrarea rezultatelor prin metoda celor mai mici pătrate [5], s-au obținut ecuațiile constantelor de viteză în funcție de temperatură și s-a calculat energia de activare pentru prima treaptă de reacție (reacția 1):

$$\log K_1 = 6{,}150 - 2550{,}8 \frac{1}{T}$$

$$\log K_2 = 6{,}450 - 2550{,}8 \frac{1}{T} \qquad E = 11{,}45 \text{ kcal/mol}$$

$$\log K_3 = 6{,}675 - 2550{,}8 \frac{1}{T}$$

unde:

K_1, K_2, K_3 sînt constantele de viteză la reacția necatalitică, respectiv la adăugarea a 2 ml NaOH 0,1 N/l amestec și 4 ml NaOH 0,1 N/l amestec;
E — energia de activare, kcal/mol;
T — temperatura, K.

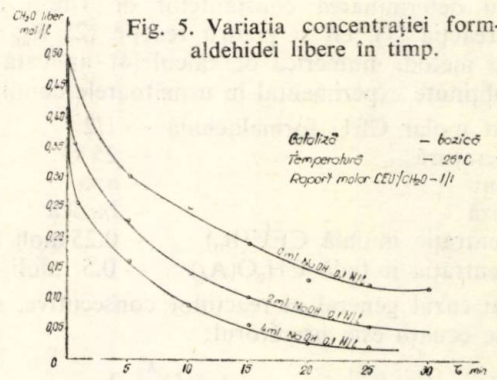


Fig. 5. Variația concentrației formaldehidei libere în timp.

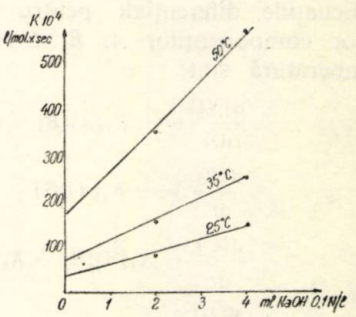


Fig. 6. Variația constantei de viteză în funcție de cantitatea de catalizator și de temperatură.

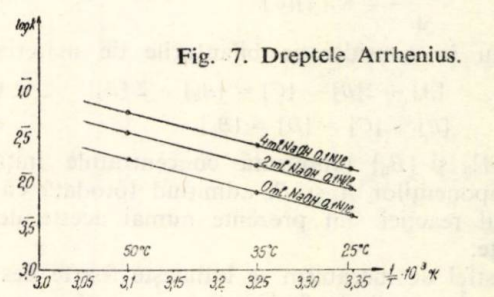


Fig. 7. Dreptele Arrhenius.

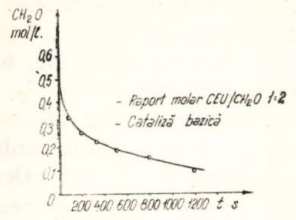


Fig. 8. Variația concentrației formaldehidei libere în timp.

Energia de activare rămîne constantă, panta dreptelor Arrhenius fiind aceeași atît în cazul catalizei bazice, cît și în absența catalizatorului; rezultă, deci, că panta dreptelor Arrhenius este independentă de cantitatea de catalizator adăugată [1].

Deoarece reacția de metilolare are loc în condiții de echilibru dinamic [1], continuată în timp, în general la concentrații mari de bază, apare reacția inversă, lucru pus în evidență prin concentrații constante sau chiar mai ridicate de formaldehidă liberă peste 25 min timp de reacție. De aceea, pentru calculul constantelor de viteză se pot lua în considerare doar primele intervale de timp ale reacției [1].

Metodă numerică de calcul al constantelor de viteză pentru reacții simultane, consecutive de ordinul II [4]

Pentru determinarea constantelor de viteză atît pentru reacția (1), cît și pentru reacția (2) K_2, s-a folosit o metodă numerică de calcul [4], aplicată la datele obținute experimental în următoarele condiții:

— raport molar CEU formaldehidă	— 1/2
— temperatură	— 25 °C
— solvent	— apa
— cataliză	— bazică
— concentrația inițială CEU(B_0)	— 0,25 moli/l
— concentrația inițială CH_2O(A_0)	— 0,5 moli/l

Pentru cazul general al reacțiilor consecutive, sistemul de ecuații este următorul:

$$A + B \xrightarrow{K_1} C \qquad A + C \xrightarrow{K_2} D$$

Ecuațiile diferențiale pentru variația concentrațiilor componenților A, B, C și D în funcție de temperatură sînt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A][B] - K_2[A][C] \tag{10}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -K_1[A][B] \tag{11}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = K_1[A][B] - K_2[A][C] \tag{12}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = K_2[A][C]. \tag{13}$$

Se iau în considerație bilanțurile de materiale:

$$[A] - 2[B] - [C] = [A_0] - 2[B_0] \tag{14}$$

$$[B] + [C] + [D] = [B_0] \tag{15}$$

unde $[A]_0$ și $[B_0]$ reprezintă concentrațiile inițiale ale componenților A și B, admițînd totodată că la începutul reacției sînt prezente numai aceste două substanțe.

Un astfel de mecanism se întîlnește foarte des în practică. În cazul de față, $[A]$ reprezintă concentrația formaldehidei, $[B]$ — concentrația cicloetilenureei, iar $[C]$ — concentrația monometilolcicloetilenureei. Ambele trepte de reacție sînt reacții paralele și consecutive, și anume: reacții paralele în raport cu A și reacții consecutive în raport cu B și C.

În scopul obținerii unei soluții general aplicabile, cu ajutorul căreia s-ar putea determina ambele constante de viteză de reacție din rezultatele unei singure experimentări, se impune o condiție inițială $[A_0] = 2\,[B_0]$, adică concentrații inițiale stoichiometrice echivalente cînd treapta a doua de reacție devine mai pronunțată. Cu această condiție inițială rezultă bilanțul de materiale (ecuația 14):

$$[C] = [A] - 2\,[B] \tag{16}$$

și după introducerea în ecuația (10) se obține:

$$\frac{d[A]}{dt} = (2K_2 - K_1)[A][B] - K_2[A]^2 \tag{17}$$

Calculul matematic poate fi simplificat (4) prin introducerea de variabile nedimensionale α, β, τ, și a parametrului x:

$$\alpha = [A] / [A_0] \tag{18}$$

$$\beta = [B] / [B_0] \tag{19}$$

$$\tau = [B_1] K_1 t \tag{20}$$

$$x = K_2/K_1 \tag{21}$$

În urma substituțiilor corespunzătoare se poate obține o ecuație pentru $d\alpha/d\beta$, a cărei integrare duce la expresia:

$$\alpha = \frac{1-2x}{2(1-x)}\beta + \frac{1}{2(1-x)} \cdot \beta^x \tag{22}$$

Dacă se introduce această expresie în ecuația pentru $d\beta/d\tau$ rezultă după integrare:

$$\tau = \frac{1-x}{1-2x}\int_{\beta}^{1} \frac{d\beta}{\beta^2\left[1+\left(\frac{1}{1-2x}\right)\beta^{x-1}\right]} \tag{23}$$

Această integrală poate fi utilizată dacă reprezintă un număr rațional, adică un raport de numere întregi. Unele valori simple ale lui x conduc la soluții simple, și anume:

$$x = 0 \quad (K_1 \gg K_2)$$

$$\tau = \ln\left(\frac{\beta+1}{2\beta}\right) \qquad \alpha = \frac{\beta+1}{2} \tag{24}$$

$$x = \frac{1}{2} \qquad (K_1 = 2K_2)$$

$$\tau = \frac{1}{\alpha} - 1 \qquad \alpha^2 = \beta \tag{25}$$

$$x = \infty \quad (K_1 \ll K_2)$$

$$\tau = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\beta} - 1\right) \qquad \alpha = \beta \tag{26}$$

Rezultatele numerice obținute în urma calculelor efectuate [4] sînt cuprinse în tabelele 1 și 2.

Pe baza datelor din tabelul 1 sînt calculate valorile raportului de timp (tabelul 2). Raportul t_{60}/t_{20} reprezintă raportul timpilor la care au reacționat 60% respectiv 20% din reactantul A, adică atunci cînd $\alpha = 0{,}4$ respectiv $\alpha = 0{,}8$.

Aceste date pot fi folosite pentru determinarea constantelor de viteză în felul următor: este necesară o singură experimentare, pentru a se determina, în cazul reacției de metilolare, variația concentrației

Tabelul 1

PARAMETRUL TIMP τ CA O FUNCȚIE DE x ȘI α (CONDIȚIE INIȚIALĂ $[A_0] = 2\,[B_0]$)

$1/x$	$\alpha = 0{,}8$ conversie 20%	$\alpha = 0{,}7$ conversie 30%	$\alpha = 0{,}6$ conversie 40 %	$\alpha = 0{,}5$ conversie 50%	$\alpha = 0{,}4$ conversie 60%
2	0,25	0,4286	0,6667	1,000	1,500
3	0,2599	0,4564	0,7305	1,133	1,770
4	0,2656	0,4741	0,7756	1,239	2,011
5	0,2693	0,4957	0,8098	1,327	2,235
6	0,2720	0,5028	0,8368	1,404	2,449

Tabelul 2

VALORILE RAPOARTELOR DE TIMP ÎN FUNCȚIE DE x [4]

$1/x$	t_{60}/t_{20}	t_{60}/t_{30}	t_{60}/t_{40}	t_{60}/t_{50}	t_{50}/t_{20}	t_{50}/t_{20}
2	6,000	3,500	2,250	1,500	4,000	2,333
3	6,812	3,878	2,423	1,562	4,362	2,483
4	7,571	4,241	2,592	1,623	4,666	2,614
5	8,297	4,593	2,760	1,684	4,928	2,728
6	9,003	4,940	2,927	1,745	5,161	2,832

este direct proporțională cu cantitatea de acid sau de bază adăugată drept catalizator.

Folosind cantități echivalente de acid sau bază și în condiții identice de raport molar CEU/CH_2O, temperatură și timp, viteza de reacție este mai mare în cataliză bazică decît în cataliză acidă.

Calculul matematic este un mod util și practic pentru aflarea valorilor constantelor de viteză ale celor două reacții consecutive, paralele, care au loc la sinteza dimetilolcicloetilenureei.

Tabelul 3

CALCULUL CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU REACȚIA DE METILOLARE A CICLOETILENUREEI

Conversie, %	Timp, s.	Raportul de conversie ales	Raport de timp	$1/x$	Concentrația CH_2O, mol/l
20	200	60/20	6,00	2,0	0,264
30	340	60/30	3,50	2,0	0,231
40	520	60/40	2,25	2,0	0,198
50	800	60/50	1,50	2,0	0,165
60	1200	—	—	—	0,102

Conversie, %	α	τ	Bot	K_1
20	0,80	0,25	50,0	0,005
30	0,70	0,42857	85,0	0,005042
40	0,60	0,6666	130,0	0,005128
50	0,50	1,000	200,0	0,00500
60	0,40	1,50	300,0	0,00500

K_1 medie = 0,005034 l/mol.s.
$K_2 = 0{,}005034/2 = 0{,}002517$ l/mol.s.

formaldehidei în timp respectînd condiția $[A_0] = 2[B_0]$.

Se determină cîteva valori ale rapoartelor de timp, utilizîndu-le pentru determinarea lui x cu ajutorul tabelului 2. Valorile corespunzătoare pentru τ se citesc din tabelul 1, iar cu ajutorul formulei (20) se calculează valoarea constantei K_1 cunoscînd concentrația $[B_0]$ și t.

$$K_1 = \frac{\tau}{[B_0] \cdot t} \tag{27}$$

Se determină apoi K_2 din ecuația (21)

$$K_2 = K_1 x \tag{28}$$

Concluzii

Rezultatele experimentărilor de laborator au scos în evidență faptul că viteza reacției de metilolare

După cum reiese din datele obținute, reacția 2 decurge mai încet decît reacția 1, raportul constantelor de viteză K_2/K_1 fiind subunitar (0,5).

Notații

- $[A]$ A_0] — concentrația formaldehidei, respectiv concentrații inițiale;
- $[B]$ $[B_0]$ — concentrația cicloetilenureei, respectiv concentrații inițiale;
- [C] — concentrația monometilolcicloetilenureei;
- K_1, K_2 — constantele de viteză la reacția (1), respectiv (2).

Bibliografie

1. Petersen, H. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Methylolierbarkeit NH-Gruppenhaltiger Verbindungen, 1967, 1. Mitteilung; Textilveredlung 2, nr. 10, 1967.
2. * * * Noțiuni de cinetică chimică, Ed. tehnică, București, 1963.
3. Warren, C, Schwemer, Arthur, A. Frost, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1951, p. 4541;
4. Frost, A.A. și Pearson, R.G. Kinetiks and Mechanism homogenous chemical Reactions, Ed. John Wiley & Sons, New York.
5. Glück, A. Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971.

* * *

MINODORA RADU

Condiționarea pesticidelor pentru tratamente cu volum redus și ultraredus

D.C.632.95

The literature data concerning the formulation of pesticides for Low Volume and Ultra Low Volume treatments are reviewed. Solvents with special properties must be used for pesticide formulations applied as monophasic liquids for ULV treatments at dosages of 0,5—5 l/ha. The solvents must have a high dissolving power, a very low volatility, a low viscosity and a high ignition point. They also must be non-phytotoxic and compatible with the pesticide. The insoluble pesticide formulations, as oil suspension, for LV treatments, at dosages of 5—400 l/ha, involve special grinding techniques of the active substances and of the solid adjuvants, to 1—3 μ particle size. To avoid the particle agglomeration and settling as a solid deposit, difficult to be re-dispersed, the formulations must contain dispersants and suspension stabilizers.

În prezent dezvoltarea agriculturii nu poate fi concepută fără tratarea sistematică a culturilor în vederea combaterii dăunătorilor lor.

Creșterea producției agricole este funcție nu numai de aplicarea pe teren a cantităților necesare de pesticide ci și de varietatea acestora și a eficacității lor. Statisticile efectuate pe plan mondial au dus la concluzia că lipsa de combatere a dăunătorilor culturilor agricole, produce o pierdere de circa 35% din producția totală.

Astfel, cercetările în domeniul sintezei de noi pesticide și condiționării lor, sub diferite forme, au luat o amploare din ce în ce mai mare pe plan mondial.

Studiile teoretice și, în special, numeroasele experiențe efectuate pe suprafețe întinse de culturi, au dus la noi forme de condiționare a pesticidelor, cu avantaje economice deosebit de mari.

Aplicarea în agricultură a pesticidelor pentru combaterea organismelor dăunătoare, ca: insecte, ciuperci parazite sau buruieni, în general, se efectuează sub formă de soluții apoase, suspensii în apă, pulberi de prăfuire, pulberi muiabile, emulsii etc. Ținînd seama de cantitatea necesară de substanță activă per ha pentru ca aplicarea pe plantă să fie eficientă din punct de vedere biologic, produsele condiționate sub formele arătate mai sus, sînt aplicabile în volume în general foarte mari per unitatea de suprafață, și anume, între 400 și 4 000 l/ha.

Luînd drept criteriu volumul de produs utilizat la tratarea culturilor, condiționarea pesticidelor și tehnica de pulverizare a produsului, sînt considerate de specialiști, de trei tipuri [1]:

1. *Volum mare* (HV = High Volume) cînd la tratarea culturilor se utilizează între 400—4 000 l/ha.

2. *Volum redus* = *VR* (LV = Low Volume) cînd se utilizează compoziții mai concentrate în substanță activă, deci produsele se pot aplica în volume mai mici, între 5—400 l/ha (cu avionul în general se pulverizează peste 5 pînă la 75 l/ha, iar de pe sol 100—400 l/ha).

3. *Volum ultraredus* = *VUR* (ULV = Ultra Low Volume) cînd datorită concentrației foarte mari în substanță activă, tratarea culturilor se realizează cu 0,5—5 l/ha, în general prin pulverizare cu avionul sau elicopterul.

1. Condițiile impuse la prepararea compozițiilor pesticide pentru tratamente cu volum ultraredus

Cercetările de laborator în vederea condiționării pesticidelor sub formă de produse tip volum ultraredus (VUR) și experimentările în cîmp, au fost abordate după 1950 de către cercetătorii din R.S.F. Iugoslavia în combaterea omizilor din specia Euxoa (Agrotis) și o echipă de cercetători din Anglia în combaterea muștelor țe-țe în Africa Orientală. Termenul de ULV (volum ultraredus) a fost însă introdus abia în 1964 în S.U.A. [2].

Încercările de a defini produsele VUR ca produes chimice care se utilizează „nediluate" sau ca „produse pulverizabile fără apă", au fost considerate incomplete și deci înlăturate, stabilindu-se drept criteriu cantitatea de pesticid condiționat cu care se face tratamentul pe unitatea de suprafață cultivată. Astfel, cu toate că discuțiile legate de stabilirea unui volum maxim/ha continuă [3], EPPO* (1972) a acceptat, în mod convențional, ca volum maxim, 5 l/ha.

Reducerea considerabilă în volumul de pesticid VUR față de volumul aplicat/ha în condițiile condiționării sub celelalte forme cunoscute pînă în prezent,

* European and Mediteranean Plant Protection Organization.

impune o anumită tehnică de aplicare, aşa-numita „tehnică de aplicare VUR". Aceasta înseamnă o reducere în mărimea picăturilor pulverizate, în scopul asigurării unei acoperiri adecvate a plantei. Pe de altă parte, reducerea mărimii picăturilor este limitată de o serie de factori, ca: dăunătorul combătut, comportarea picăturii la depunerea pe plantă şi la drift*, condiţiile micrometeorologice, evaporarea, fitotoxicitatea şi solubilitatea pesticidului.

Cercetările efectuate în acest domeniu au arătat că un litru de preparat VUR poate fi dispersat în picături cu diametrul de 100 μ, care repartizate pe o suprafaţă de 1 ha dau în medie 20 picături/cm² [4]. Acest număr se consideră că ar constitui cantitatea minimă necesară pentru ca eficacitatea biologică a produselor VUR să fie bună [2]. Prin reducerea mărimii picăturilor se realizează depunerea unui număr mai mare de picături pe unitatea de suprafaţă şi astfel se obţine o acoperire completă a culturii tratate. Astfel, cu condiţia ca preparatul VUR sau VR să fie foarte puţin volatil, produsul poate fi dispersat în picături foarte fine, cu diametrul pînă la 50 μ, pentru a obţine o bună acoperire, fără deviere excesivă, sau aplicînd produsul perpendicular pe direcţia vîntului astfel încît picăturile să fie dispersate pe cultură [5]. Se apreciază că sub dimensiunea de 30—50 μ, eficienţa impactului scade brusc, iar norul picăturilor are proprietăţile unui aerosol [6].

Astfel, cu o tehnică specială de tratament, prin folosirea în primul rînd a unor duze speciale, capabile să producă picături cu diametrul de 50—100 μ, (în cazuri mai rare pînă la 150 μ), apreciată de specialişti ca dimensiunea optimă a picăturilor, combaterea dăunătorilor în agricultură se poate realiza folosind numai cîţiva litri de produs VR sau VUR per ha, cu mare eficacitate biologică.

Pe de altă parte, avînd în vedere că prin scăderea diametrului particulelor sferice, raportul suprafaţă/volum creşte, viteza de evaporare a picăturilor este cu atît mai mare cu cît acestea sînt mai mici. În consecinţă, una dintre problemele cele mai dificile în alegerea solvenţilor utilizaţi la condiţionarea pesticidelor pentru tratamente cu volum redus sau ultraredus, adică alegerea aşa-numiţilor „solvenţi VUR" [1] este pe lîngă puterea lor mare de dizolvare, volatilitatea lor.

2. Criteriile condiţionării pesticidelor pentru tratamente cu volum ultraredus, sub formă de lichide monofazice

Apa, atît de frecvent utilizată la pesticidele condiţionate în modurile bine cunoscute pînă acum fie ca purtător, fie ca diluant, ieftină şi nefitotoxică, este cu totul necorespunzătoare pentru produsele VUR sau VR. Eventual, ea poate fi admisă în cazul tratamentelor cu volum redus, dar numai într-un procent relativ mic în formularea respectivă. Ea este exclusă tocmai datorită, în primul rînd, volatilităţii sale prea mari: spectrul picăturilor unei pulverizări cu apă variază rapid în timpul căderii pe ţintă. Astfel, la 20 °C, timpul de viaţă al picăturii de apă cu diametrul de 200, 100 şi 50 μ este de respectiv, 200, 50 şi 12,5 s de 56, 14 şi 3,5 s la 30°C [3]. Dacă apa conţine un solid în suspensie sau în soluţie, evaporarea reduce rapid picătura la o particulă de praf, care afectează foarte mult depunerea produsului pe vegetaţie. Astfel s-a ajuns la concluzia că limita inferioară admisibilă pentru mărimea picăturii apoase este de 120 μ.

Deoarece, spre deosebire de produsele VR, pesticidele condiţionate sub formă de produse VUR, necesită o pulverizare mai fină, apa nu poate fi recomandată ca component al produsului VUR.

Totodată apa prezintă şi alte dezavantaje, deoarece cuticula insectelor şi a plantelor este de obicei hidrofobă, deci etalarea şi absorbţia produsului activ este necorespunzătoare.

Diluţia cu apă şi amestecul cu emulgator s-a dovedit că reduc activitatea biologică a insecticidului. Aproape toate testele efectuate pentru compararea produselor VUR cu concentratele emulsionabile, au demonstrat că produsele VUR au o eficacitate biologică mai ridicată [7] şi în multe cazuri ele se pot aplica în doze mai mici de substanţă activă/ha decît pesticidele care se aplică în volum mare.

Prin eliminarea apei se suprimă necesitatea adăugării emulgatorilor. Utilizarea apei în condiţionarea VUR a pesticidelor, ca soluţii foarte concentrate în substanţă activă este necorespunzătoare şi datorită faptului că pentru majoritatea pesticidelor nu este un solvent puternic.

Specialiştii au ajuns la concluzia că solvenţii utilizaţi pentru condiţionarea VUR, trebuie să posede următoarele proprietăţi [1]:

— volatilitate foarte mică;
— putere mare de dizolvare pentru pesticid;
— viscozitate mică;
— lipsa fitotoxicităţii;
— lipsa unei reacţii chimice cu pesticidul.

După alţi autori, ar mai fi unele condiţii, relativ secundare, pe care trebuie să le îndeplinească solvenţii VUR, dar care trebuie luate în considerare:

— să aibă punctul de inflamabilitate ridicat;
— să nu corodeze materialele din avion (elicopter);
— să aibă o toxicitate redusă pentru mamifere şi peşti.

Ca ilustrare a celor menţionate, în tabelul 1 [1] sînt prezentate unele proprietăţi fizice ale solvenţilor mai cunoscuţi.

Coexistenţa tuturor acestor proprietăţi într-un solvent constituit dintr-un singur component sau chiar mai mulţi, este rar întîlnită. În consecinţă, găsirea solvenţilor adecvaţi pentru condiţionarea VUR a pesticidelor este deseori extrem de dificilă.

Astfel, compuşii aromatici ca xilenul sau toluenul sau compuşii naftenici (solvenţii nafta) care au putere de dizolvare bună şi fitotoxicitate mică, au în schimb volatilitate mare, iar compuşii aromatici cu volatilitate mică au în general fitotoxicitate mare [1].

Hidrocarburile alifatice care au volatilitate şi fitotoxicitate mică (inclusiv white spirit şi petrolul lampant) posedă o putere de dizolvare slabă.

Uleiurile minerale sînt nevolatile dar au dezavantajul unei puteri de dizolvare în general, necorespunzătoare.

* drift = devierea de la ţintă.

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea solventului	Puterea de dizolvare	Volatilitatea	Viscozitatea	Fitotoxicitatea
1	Hidrocarburi aromatice cu punct de fierbere coborît, de ex. xilen şi solvent nafta.	bună	mare	mică	mică
2	Hidrocarburi aromatice cu punct de fierbere ridicat, de ex. Iranolin kel	bună	mică	mică	mare
3	Hidrocarburi alifatice, de ex. white spirit şi petrol lampant.	slabă	medie	mică	mică
4	Alcooli cu punct de fierbere ridicat, de ex. nonanol.	medie	mică	mică	mare
5	Cetone, de ex. ciclohexanona.	bună	mare	mică	medie
6	Solvenţi speciali, de ex. ulei de pin şi tetralină.	bună	mică	mică	mare
7	Uleiuri vegetale, de ex. ulei de sămînţă de bumbac şi ulei de castor.	slabă	mică	mare	mică
8	Glicoleteri şi glicoli.	medie	mică	mică	mică
9	Solvent VUR ideal.	bună	mică	mică	mică

Alcoolii şi cetonele cu puncte de fierbere coborîte au volatilitate mare iar cei cu puncte de fierbere ridicate sînt fitotoxici şi cu putere mică de dizolvare.

O clasă de solvenţi cu o putere bună de dizolvare dar selectivă, sînt glicolii şi glicoleterii.

Volatilitatea mică a solvenţilor VUR este necesară nu numai pentru ca ei să nu se evapore în timpul căderii picăturilor din aer pe sol, ci şi pentru ca ei să nu producă cristalizarea insecticidului în instalaţia de pulverizare.

Avînd în vedere condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească solvenţii VUR, cercetarea literaturii de specialitate conduce la concluzia că în general solvenţii cu volatilitate egală sau mai mare decît a toluenului nu sînt recomandaţi ca solvenţi VUR.

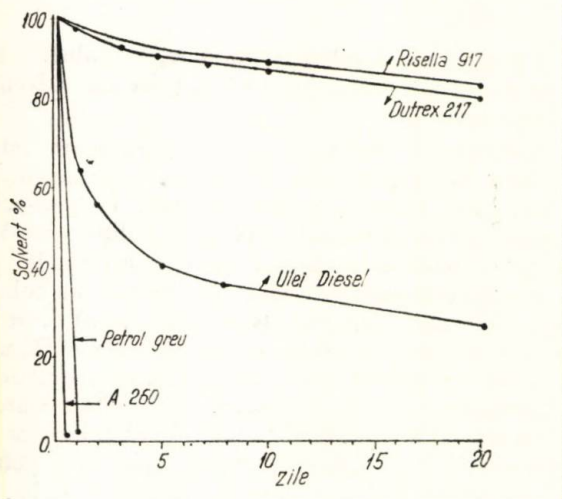


Fig. 1. Variaţia volatilităţii unor solvenţi derivaţi de petrol.

Numeroasele cercetări efectuate în legătură cu condiţionarea pesticidelor, au demonstrat că există posibilitatea ca solvenţi nefitotoxici, în formulare cu pesticidul să devină fitotoxici.

Atît puterea de dizolvare, cît şi fitotoxicitatea aceluiaşi solvent, pot fi diferite pentru fiecare nouă formulare.

Viscozitatea solvenţilor este importantă atît pentru tehnica de pulverizare, asigurarea unei dimensiuni a picăturilor corespunzătoare tratamentului, cît şi pentru faptul că lichidele nevîscoase se etalează mai bine pe plantă decît cele vîscoase. Pe de altă parte ele pătrund cu uşurinţă în cuticula frunzei, exercitînd un efect dăunător.

Cu toate că specialiştii menţionează existenţa unor mari dificultăţi, întîlnite la condiţionarea VUR a pesticidelor, ele sînt expuse într-un număr restrîns de lucrări [9, 10, 11].

S-a căutat să se stabilească anumite criterii cu privire la volatilitatea admisă produselor VUR, proprietate de primă importanţă. Dintre aceste lucrări se citează mai întîi cele ale lui W. M a a s şi colaboratorii [1]. Ei consideră că un produs îndeplineşte condiţiile de volatilitate, pentru tratamente cu volum ultra redus, atunci cînd o cantitate de 0,3 cm^3 dintr-o compoziţie VUR turnată într-o capsulă Petri cu diametrul de 5 cm, nu pierde din solvent, după o durată de 7 ore la 20°C, mai mult de circa 30%. Experienţele efectuate de autori pe o serie de solvenţi, după metoda indicată, au dus la rezultatele redate în tabelul 2.

Pe baza valorilor obţinute se apreciază că numai polibutena cu grad de polimerizare mic şi Iranolin KEL sînt solvenţi adecvaţi pentru formulările VUR.

Recent, alţi cercetători [12], stabilind pentru selectarea solvenţilor VUR, criteriul de volatilitate apreciat cu metoda pierderii în greutate a solventului depus pe hîrtie de filtru Whatman nr. 1, în condiţii standard, ajung la următoarea concluzie: pot fi consideraţi ca nevolatili sau cu volatilitate mică, adecvaţi condiţionării VUR, acei solvenţi care au punctul de fierbere în jurul temperaturii de 300°C. Solventul ideal este acela care are aceiaşi persistenţă pe plantă, ca şi insecticidul condiţionat. De exemplu, presiunea de vapori a di-izo-octilftalatului la 25°C fiind de $1{,}4 \times 10^{-7}$ mm, iar a *p,p'*—DDT de 4×10^{-7} mm, esterul menţionat este recomandat pentru condiţionarea acestuia din urmă.

Cele stabilite mai sus rămîn valabile şi în cazul amestecurilor de solvenţi (fig. 1).

Prin urmare, motorina Diesel, Dutrex 217 şi Risella 917 sînt singurele care dau depozite lichide, la 25°C, şi după o durată de 4 săptămîni.

Avînd, însă, în vedere atît cercetările altor specialişti, cît şi realizarea de produse VUR foarte eficiente, cu solvenţi care nu îndeplinesc întotdeauna criteriile de volatilitate stabilite mai sus se consideră că aceştia pot varia în funcţie de condiţiile climatice, pesticid, tehnica de pulverizare etc.

Astfel, pentru anumite tipuri de pesticide, sînt recomandate uleiurile minerale sau fracţiunile de gudron de huilă. În alte cazuri, la prepararea formulărilor VUR lichide, cu o concentraţie de 10—65% s.a., se utilizează dieteri sau trieteri ciclici, împreună

Tabelul 2

Solventul	Timpul în care se volatilizează 30% solvent	Procentul de solvent volatilizat după 7 ore
Izopropanol	10 minute	100
Xilen	30 minute	100
Ciclohexanonă	1 oră	100
Solvent nafta	1 oră	100
Celosolv	1 oră	100
White spirit	1,5 ore	100
Petrol	2 ore	44
Dimetilformamidă	3 ore	55
Polibutenă cu grad de polimerizare mic	94 ore	10
Iranolin Kel	—	2

cu un polialcool, în raportul 1:5 și 2:1 [13]. Unii cercetători propun ca solvent VUR pentru insecticidele organofosforice, celosolvul, iar pentru cele de tip fenilmetilcarbamat, compuși cetonici și dimetilformamidă [8].

În cazul în care viscozitatea preparatului VUR lichid este prea mare sau cu solvenți nevolatili nu se poate atinge concentrația necesară de substanță activă, mulți autori admit adăugarea de solvenți volatili care pot asigura dispersarea și dizolvarea [14]. Chiar cînd solventul volatil este fitotoxic, datorită evaporării sale rapide, contactul cu planta este de scurtă durată și deci nu are efect negativ [15].

3. Cercetări în scopul realizării de compoziții pesticide VUR

Cercetările societății N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, în 1970, au stabilit că solvenți greu volatili, ca: cetonele cu greutate moleculară mare (izoforona), hidrocarburi bogate în aromate și cu puncte de fierbere ridicate (Iranolin KEL), tetralină, alcooli superiori cu punct de fierbere ridicat (nonanol) etc., sînt fitotoxici. Aceștia realizează totuși condiționarea VR și VUR a unei serii întregi de pesticide cu ajutorul solvenților citați, prin adăugarea de ceruri vegetale sau animale care reduc fitotoxicitatea produselor VUR lichide [16]. La scurt timp, aceeași Societate brevetează formulări VUR, ca lichide monofazice, a mai multor insecticide organofosforice, organoclorurate etc. utilizînd drept solvenți lichide mai puțin volatile decît xilenul, și anume: izoforona, trisdimetilamida acidului fosforic și dimetilformamida [17]. Deoarece compozițiile obținute sînt fitotoxice, invenția menționează adăugarea cerurilor de origină vegetală sau animală (0,5—5%) care au drept efect reducerea fitotoxicității. Se obțin soluții cu o concentrație de 15—60% substanță activă, care se aplică în doze de 3,5—4,5 l/ha.

Astfel firma Philips-Duphar [1] condiționează cu solvenți originali, nefitotoxici și nevolatili, o serie de pesticide, ca lichide monofazice, denumite formulări „SULV" (Special Ultra Low Volume). Ele au proprietățile fizico-chimice redate în tabelul 3.

Se constată că viscozitatea majorității produselor SULV este mult mai mică decît cea a malationului tehnic, considerat ca material VUR standard, iar punctele de aprindere sînt peste 75°C, valoare mult mai mare decît cea găsită pentru concentratele emulsionabile.

Firma CELA condiționează unele pesticide sub formă de produse VUR, cu solvenți a căror volatilitate se menționează că este coborîtă iar punctul de inflamabilitate peste cel al benzinei de aviație [18]. Se obține Lindan ULV 15% utilizat în doză de 3,5 l/ha, Roxion ULV care conține dimetoat în concentrații diferite pînă la 40% și Nexion ULV care este o formulare de bromofos 35% utilizat în doze de 0,75—1,5 l/ha.

VEB Fettchemie brevetează compoziții VR lichide, de insecticide organofosforice, pentru tratament cu 10 l/ha [19]. Substanțele active sînt dizolvate într-o soluție de polialcooli cu viscozitatea de 300—10 000 cP la 20°C, cu agenți tensioactivi. Preparatul este

Tabelul 3

Formulări GULV	Greutatea specifică	Viscozitatea la 20°C, Cp	Punct de inflamabilitate, °C
Etil/metil-paration-55/30	1,16	15	80
Paration-75	1,12	12	155
Dimetoat-50	1,08	9	85
Metoxiclor-40	1,03	8	90
DDT-40	1,07	8	105
Endosulfan-45	1,16	9	77
TEDION V-18—10	0,96	3	90
Carbaril-25	1,00	7	105
Malation tehnic	1,23	45	>140
TEDION V-18 CE	0,92	1	30

diluat cu apă înainte de utilizare, fără separare de fază, pînă la viscozitatea de 5—200 cP.

4. Avantajele condiționării VUR a pesticidelor

Cu toate dificultățile de condiționare a pesticidelor pentru tratamente VUR, extinderea cercetărilor în acest domeniu și în consecință apariția pe piața mondială a unui număr tot mai mare de produse VUR este explicată prin următoarele avantaje pe care le posedă.

În primul rînd, aplicarea unei doze reduse de produs, de 0,5—5 l/ha, atrage după sine o considerabilă economie de forță de muncă, de timp, carburanți, ambalaje, mijloace de transport etc. [20].

Faptul că produsele sînt „gata pentru utilizare" înlătură dezavantajul necesității preparării la locul stropirii, adică existența unui personal calificat, cît și a unor cantități mari de apă, cu care în general se diluează preparatele pentru stropiri cu volum mare (pînă la 4000 l/ha). Stocarea și transportul costă mult mai puțin, reduce considerabil costul tratamentului pe ha. Pentru același aparat, randamentul/oră se mărește mult prin reducerea numărului de litri de produs pulverizat/ha [21]. Prin creșterea randamentului/oră de tratament se reduc investițiile deoarece aceiași suprafață necesită mai puține aparate. Tratamentele se execută mult mai rapid, într-o perioadă de timp mult mai scurtă, ceea ce înseamnă o eficacitate mai mare, avantaj deosebit de important [22].

Ca ilustrare a acestui fapt, în tabelul 4 este redată comparativ, durata unui tratament cu volum ultraredus și cu volum redus, considerîndu-se distanța de la pista de decolare la suprafața stropită de 5 km [1].

Tabelul 4

TEHNICA DE STROPIRE

	Volum redus	Volum ultra redus
Suprafața totală, ha	400	400
Volumul pulverizat, l/ha	30	2,5
Cantitatea totală de lichid pulverizat, l	12 000	1 000
Numărul de încărcări	24	2
Înălțimea aplicării, m	1—1,5	2—3
Lățimea parcelei, m	14	20
Hectare stropite/min	3,5	5
Timp total de stropire, min.	114	80
Timp total la întoarceri, min.	170	120
Timpul afectat drumurilor parcurse, min.	96	8
Timpul de încărcare, min.	120	10
Timpul total necesar	8 ore și 20 minute	3 ore și 38 min.

Evident că, prin compararea tratamentului VUR cu cel la volum mare, diferența între ele este și mai mare, deci avantajele primului sînt indiscutabile.

5. Criteriile condiționării pesticidelor, ca suspensii în ulei, pentru tratamente cu volum redus

Condiționarea pesticidelor, practic insolubile în apă sau în solvenți organici, pentru tratamente cu volum redus, se realizează în ultimii ani sub formă de suspensii în ulei.

Uleiurile vegetale sau minerale sînt considerate ca cele mai adecvate medii de dispersie, nu numai datorită volatilității lor foarte scăzute, a valorii coborîte a tensiunii superficiale, deci a unei bune etalări pe plantă, ci și datorită efectului sinergic pe care-l pot avea în multe cazuri.

Încă în 1961 Societatea Usines Schloesing Frères & Co brevetează [23] ca mediu de dispersie (vehicul) la condiționarea VR a pesticidelor uleiuri minerale cu caracteristicile: viscozitate la 20° = 1,5—2° Engler, densitate = 0,530 — 0,850, conținut în hidrocarburi aromatice sub 12%, conținut în sulf sub 1% și indice de aciditate sub 0,16 mg K_2O. Acest vehicul de preferință o motorină, are calitatea de a fi nefitotoxic, nevolatil și ieftin.

Cercetările acumulate pe parcurs au mai adus unele modificări cu privire la caracteristicile uleiurilor minerale recomandate pentru realizarea suspensiilor uleioase VR. Astfel J. Hope, la Conferința Internațională OEPP din 1970, comunică următoarele caracteristici [24]:

— viscozitate = 4 — 7°E la 29°C; niciodată sub 3°E la 30°C;

— densitate = 0,83 — 0,93; dacă este posibil, sub 0,90;

— distilare: 50% distilă între 325 și 340°C maximum;

— evaporare: sub 20% în testul Lallata;

— indice de sulfonare = (UNR) 85—90% minim;

— conținut aromatic (Cornelisson și Waterman) sub 10—12%;

— aciditate = sub 0,16 (în K_2O).

Evident că nu întotdeauna, în cazul oricărui pesticid, acesta este vehiculul ideal. Se menționează de asemenea că uleiurile care sînt fitotoxice la pulverizare în picături de dimensiuni mari, pot fi nefitotoxice la pulverizare fină. Pe de altă parte, există și o oarecare probabilitate, ca uleiul aplicat singur să nu fie fitotoxic, dar în formulare cu pesticidul să prezinte o oarecare fitotoxicitate.

După alegerea vehiculului, problema cea mai grea la prepararea suspensiilor uleioase VR, cu o eficacitate corespunzătoare, dată de o bună acoperire pe plantă, este obținerea unei suspensii cu o anumită stabilitate, care să reintre ușor în suspensie și ale cărei particule solide să aibă dimensiuni foarte fine.

Obținerea de pulberi foarte fine necesită o tehnică specială de măcinare. Evident că dimensiunea satisfăcătoare a particulelor în cazul pulberilor dispersabile în apă nu este identică cu dimensiunea optimă a particulelor pentru prepararea unei suspensii „gata pentru utilizare" („ready for use"). Cu cît este mai fină particula solidă, cu atît stabilitatea suspensiei este mai bună. Pe de altă parte însă, particulele foarte fin măcinate (sub 1 μ) odată depuse la fundul recipientului, pot forma un depozit solid foarte tasat, care reintră foarte greu în suspensie. Din acest motiv, fiecare nouă formulare trebuie examinată independent. Pentru împiedicarea aglomerării particulelor sînt necesari adjuvanți ca, dispersanți și stabilizatori de suspensie.

Spre deosebire de combaterea insectelor, operație care se poate realiza cu volume ultrareduse, oprirea germinării sporilor necesită o anumită acoperire a culturii cu fungicide ceea ce, în general, nu se poate realiza decît cu volum redus [25]. Suspensiile uleioase de fungicide, nemiscibile cu apa și cu volatilitate coborîtă, se aplică în doze de 10—15 l/ha pentru a se obține 200—1000 impacte/cm² vegetație. Aceasta necesită picături cu dimensiuni între 50—100 μ diametrul. Pentru ca pulverizarea să se poată face în condiții corespunzătoare și eficacitatea biologică să fie optimă, s-au efectuat numeroase cercetări și experiențe în cîmp. S-a demonstrat astfel că, dimensiunea particulelor solide trebuie să fie, în procent de 94—96%, de 1—3 μ diametrul. Restul poate varia pînă la dimensiunea de 6—8 μ.

În unele cazuri, condiționările fungicidelor ca suspensii uleioase se pot face și în prezența unui anumit procent de apă, cu adaos de agenți tensioactivi.

6. Cercetări în scopul realizării de compoziții pesticide VR

Modul de condiționare tip VR ca suspensii în ulei este aplicat în special la fungicidele de tipul oxiclorurii de cupru, a ditiocarbamaților (zineb, maneb, mancozeb) etc.

Astfel, se brevetează [23] condiționarea VR a fungicidelor pe bază de cupru (10%) conținînd caolin

şi carbonat de calciu micronizate (42%), motorină 47% şi dispersant-muiant circa 1%.

Prepararea produsului final se realizează în trei etape:

a) micronizarea agenţilor dispersanţi în microdispersori (o cantitate de circa 10% din cantitatea finală a produsului condiţionat);

b) amestecarea fungicidului cu ingrediente solide în proporţia necesară, adăugarea vehiculului lichid şi încălzire sub agitare energică;

c) trecerea compoziţiei obţinute prin microdispersori sau moară coloidală.

În S.U.A. se brevetează alte formulări ca suspensii uleioase [26] aplicate în volum redus, de 11 l/ha şi atingîndu-se un spectru uniform al picăturilor, de 50—100 μ diametrul. Se recomandă ca vehicul lichid uleiul mineral cu un procent cît mai mare în parafine, cu indice de refracţie de 1,8—2,1 şi punct de inflamabilitate 160°C.

Astfel, este condiţionată oxiclorura de cupru în concentraţie de 30% cu amestec de ulei mineral şi petrol, silicagel 0,5% şi stearat de aluminiu 4%. Componenţii solizi sînt fin divizaţi cu ajutorul unei mori coloidale.

Prepararea produsului trece prin mai multe faze: încălzire, gelificare, omogenizare cu restul de vehicul lichid şi oxiclorură de cupru sau zineb etc.

În 1965 Usines Schloesing Frères & Co [27] brevetează compoziţii pesticide care se prezintă sub forma unei pudre impregnată cu vehicul lichid, ca: ulei mineral, motorină, petrol etc., în care urmează să fie dispersată. Produsul se aplică în volume foarte reduse. Pudra finală se compune din substanţă activă, dispersant, muiant, ingredient. În amestec cu vehiculul lichid se obţine o suspensie fluidă şi stabilă.

O altă varietate de condiţionare VR a pesticidelor insolubile, ca suspensie în ulei, este realizată [28] cu suport petrolier (20—55% s.a.) cu viscozitatea de 10—50 cSt şi fără compuşi aromatici, cu un oarecare procent de apă, cuplu de emulgatori 2—15% şi agent adeziv 2—10%. Preparatul poate fi utilizat ca atare (în doze de 20 l/ha) sau în doze mari prin emulsionare în apă, adăugată ulterior.

Un alt mod de a obţine suspensii VR este brevetat în 1966 [29]. Acesta constă în adăugarea la suspensia de substanţă activă în apă, a unui amestec de 85—99% hidrocarbură parafinică lichidă, greu volatilă, nefitotoxică (5—20% hidrocarburi olefinice şi aromatice) şi de 1—15% emulgator. Doza de aplicare este de 10—30 l/ha.

Prin brevetele din 1969 [30] apărute în Franţa şi în 1971 în S.U.A. [31], se comunică condiţionarea ditiocarbamaţilor sub formă de dispersii stabile în uleiuri, pe baza preparării unor compoziţii tixotrope. Compoziţiile sînt constituite din substanţă activă 35—70%, ulei 30—65%, emulgator 0,1—1%, lecitină 0,5—10% şi apă 0,1—2%.

În 1971, firma Schloesing Société Anonyme [32] brevetează un procedeu de fabricare a preparatelor pesticide, în care sînt menţionate 675 pesticide care pot fi condiţionate tip volum redus sau obişnuit, sub formă de dispersii solid-ulei în apă, cu viscozitate foarte mare, pentru facilitatea stocării. În momentul aplicării, dispersia este inversată (apă în ulei) şi prin adăugarea unui sistem corespunzător se obţine un produs cu fluiditate mare.

Ca urmare a acestei invenţii a apărut produsul comercial „Bicuivral" care se prezintă sub formă de gel şi care conţine oxiclorură de cupru în amestec cu zineb.

Aceeaşi firmă lansează pe piaţă fungicidul „Schlofog CZ", amestec de oxiclorură de cupru cu zineb, ca dispersie de solid în ulei.

În 1974 firma Procida publică pentru prima oară prepararea unor compoziţii pesticide aplicabile în volum redus, compuse din două faze [33]. Faza A conţine pesticidul solid şi ingredienţii inerţi solizi iar faza B lichidă, conţine apă, un ulei nemiscibil cu apa, emulgator, dispersanţi, muianţi etc. Cele două faze se amestecă printr-o agitare puternică la locul tratamentului, înainte de utilizare.

Din cele expuse reiese clar că problema de primă importanţă la acest tip de condiţionare este realizarea unor particule solide foarte fine, cu diametrul cuprins între 1—3 μ. În literatura de specialitate, după o experienţă acumulată de peste 10 ani, se recomandă pentru măcinarea pesticidelor şi a ingredienţilor solizi, micronizatori (mori cu jet) sau mori coloidale. Încorporarea optimă a particulelor solide în ulei, se face tot cu ajutorul morilor coloidale.

7. Concluzii

Condiţionarea modernă a pesticidelor, pentru tratamente cu volum redus sau ultraredus, ca lichide monofazice sau suspensii în ulei, cu toate dificultăţile pe care le întîmpină, cuprinde un număr tot mai mare de pesticide, datorită avantajelor economice deosebite pe care le prezintă aceste produse.

Dificultăţile de condiţionare VUR, ca pesticide lichide, monofazice, provin din necesitatea obţinerii unei soluţii cu o concentraţie foarte mare în substanţă activă. Ca urmare, se impune găsirea unui solvent sau a unui sistem de solvenţi, cu putere mare de dizolvare. Aceşti solvenţi însă, datorită tehnicii speciale de pulverizare, necesară acestui tip de tratament (obţinerea unor picături fine, cu 30—100 μ diametrul) trebuie să posede unele proprietăţi speciale. Solvenţii respectivi, denumiţi de unii autori „Solvenţi VUR", sînt selectaţi din categoria compuşilor organici cu putere mare de dizolvare, greu volatili, nefitotoxici, viscozitate mică sau medie, punct de inflamabilitate ridicat.

Compoziţiile fiind „gata pentru utilizare" trebuie să fie stabile timp îndelungat, la stocare, şi la temperaturi scăzute, sub 0°C, fără separări de faze.

Avantajele economice pe care le prezintă pesticidele VR şi VUR, provin de la cantitatea redusă de produs/ha necesar la tratament (0,5—5 l/ha pentru VUR şi 5—400 l/ha pentru VR) care atrage după sine o mărire a randamentului tratamentului, economie de forţă de muncă, utilaje, o eficienţă biologică mai ridicată decît a tratamentelor obişnuite.

Se menţionează însă, că produsele VUR şi VR, pentru a aduce economiile scontate, trebuie să fie aplicate printr-o pulverizare foarte fină. Aceasta implică trei probleme importante:

1. Compoziţiile respective să posede o concentraţie mare în substanţă activă şi posibilitatea unei pulverizări fine. Ca urmare, viscozitatea preparatului lichid sau ca suspensie uleioasă nu trebuie să fie mare iar particulele solide ale suspensiei, în procent de 94—96%, să nu depăşească valoarea de 1—3 μ diametrul.

2. Aparatele cu care se efectuează tratamentul trebuie să producă un spectru uniform al picăturilor foarte fine.

3. Picăturile care au căzut pe plante trebuie să aibă un diametru cuprins între 30—100 μ.

Cercetările întreprinse în ultimii 6 ani în ţara noastră, în vederea condiţionării VUR şi VR a pesticidelor la fază laborator şi pilot, au creat posibilitatea preparării unor cantităţi mari de produse care s-au experimentat în cîmp pe suprafeţe mari de culturi. Rezultatele obţinute deschid perspective largi de combatere foarte eficientă şi economică a dăunătorilor, cu pesticide VUR şi VR indigene.

Bibliografie

1. Maas W., ULV Application and Formulation Techniques., NV Philips-Duphar, Crop Division Protection, Amsterdam 1971
2. Maan, W., OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 9
3. Johnstone, D., Br Crop Prot. Counc. Monogr. nr. 11, 1974, p.73
4. *** Technical Monogr., CIBA Agrochem. Div., nr, 2, 1969
5. Pearson, A., SPAN, **12**, nr. 2. 1969, p. 96
6. Walker, D., OEPP/EPPO Bul. nr. 2, 1971, p. 115
7. *** Farm. Chemicals, 7, 1967, p. 11
8. Uejima, T., Japan Pesticide Inform., 2, 1970, p. 5.
9. Johnstone D., PANS, 13, 1967, p. 82
10. Tecle A. şi Davies D., PANS, **14**, 1968, p. 268
11. Sayer, H., Davies, D., Wood, A. şi Tecle, A., PANS, **14**, 1968, p. 266
12. Barlow F. şi Hadaway A., Br. Crop. Prot. Counc. Monogr, nr. 11, 1974, p. 84
13. *** Brevet Franţa, 2001966, 1970,
14. Hadaway, A. şi Johnstone, D., Technical Monogr., CIBA Agrochem. Div., nr. 2, 1969
15. Coutts H., Br. Crop Counc. Monogr., nr. 11, 1974, p. 80
16. *** VN Philips' Gloeilampenfabriken, Société par action, Olanda, Brevet Franţa, 2013966, 1970
17. *** N V Philips' Gloeilampenfabriken, Société par action, Olanda, Brevet Franţa 2027098, 1970
18. Holtmann H., OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 45
19. *** VEB Fettchemie, R.F.G., Brevet Franţa, 2050312, 1971
20. Picece P, şi Pucci, E., OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 23
21. Schindler U., OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 49
22. Stancic, J. şi Yana A. OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 123
23. Touzaa, G. şi Allegre, J., Usines Schloesing Frères & Cie, Franţa, Brevet Franţa, 1294868, 1962
24. Hope J. OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 91
25. Fourcaud A. OEPP/EPPO Bull. nr. 2, 1971, p. 111
26. Cuille, J. şi Guyot H. Agènce de représentations directes pour la défence des interets comerciaux, Senegal şi Usines Schloesing Frères § Cie, France, Brevet SUA, 3030266, 1962,
27. *** Usines Schloesing Frères & Cie, Franţa, Brevet Franţa, 1404487, 1965
28. Courtade M. şi Ferveur B., Société Française des pétroles BP, Franţa, Brevet Franţa, 1544172, 1968
29. *** Pechiney-Progil Société pour le Développement et la Vente de Specialité Chimique, Franţa, Brevet Franţa, 1438307, 1966
30. *** Esso Research and Engineering Co., USA, Brevet Franţa, 1584388, 1969
31. Salvesen, R. şi Clark, J., Esso Research and Engineering Co., USA, Brevet SUA, 35583202, 1971
32. *** Schloesing Société Anonyme, Franţa, şi Ciba-Geigy AG., Elveţia, Brevet Franţa, 2081844, 1971
33. *** Procida, Franţa, Brevet Franţa, 2225092, 1974

* * *

recenzie

DREW M. HENRY, Metal Based Lubricant Compositions, — **Compoziţii lubrifiante pe bază de compuşi metalici** — Ed. Noyes Data Corporations, Park Ridge, New Jersey — S.U.A., 1975, 322 pag.

Informaţiile cuprinse în această carte se bazează pe brevetele aflate în colecţia de patente a S.U.A. apărute, mai ales după 1970 şi relatează despre compoziţii chimice, alcătuite din compuşi metalici, folosite ca adaosuri la lubrifianţii curenţi pentru a le îmbunătăţi calităţile şi a diversifica domeniul lor de folosire.

Cartea prezintă o informare tehnică avansată, completată la zi cu date din brevete aflate încă în manuscris, în anul publicării ei.

Aditivii chimici pentru lubrifianţi sînt substanţe asemănătoare cu lubrifianţii înşişi (uleiuri şi unsori) şi, după funcţia lor principală, pot fi clasaţi în felul următor:

— Detergenţii, larg folosiţi pentru prevenirea sau îndepărtarea depozitelor indezirabile de pe unele părţi ale motoarelor cu combustie internă.

— Inhibitori de oxidare, care adaugă pentru a reduce la minimum reacţia de oxidare în lanţ a lubrifiantului în prezenţa acizilor organici şi a altor produse oxigenate rezultate din arderea carburantului de alimentare a motorului.

— Aditivi de înaltă presiune care reduc frecarea şi uzura sub condiţiile limită de ungere.

— Grăsimile.

Cartea prezentată descrie sinteza a peste 250 aditivi metalici pentru toate tipurile de uleiuri lubrifiante (sintetice sau extrase din petrol). Cei mai mulţi aditivi au proprietăţi multiple, dar ei sînt grupaţi pe domeniile în care au cea mai răspîndită aplicare.

Partea I-a a cărţii se intitulează „Uleiuri de ungere" şi cuprinde: fenaţi, sulfonaţi şi carboxilaţi metalici, dispersii cu azot suprasaturate şi lipsite de cenuşă, inhibitori de oxidare şi de coroziune, aditivi de înaltă presiune, lubrifianţi speciali. Partea a II-a intitulată „Grăsimi", cuprinde: săpun cu Li pe bază de ulei mineral, alte săpunuri şi agenţi de îngrăşare pe bază de ulei mineral, siliconi, diesteri şi alte grăsimi sintetice.

Patentele descriu procesele de fabricare, compoziţiile care pot fi suprasaturate, soluţiile bazice de metale potrivite pentru aditivul dorit, acceleratori, materiale acide, precum şi o mare diversitate de produse bazice suprasaturate necesare în sistemele de dispersanţi.

Pentru cunoaşterea tehnologiei recente a aditivilor de lubrifianţi, atenţia cititorului este îndreptată şi spre o altă publicaţie a editurii Noyes Data Corporation de M. W. Raney intitulată „Lubricant additives", 1973.

Volumul se încheie cu un index alfabetic al firmelor comerciale care aplică brevetele descrise, un index alfabetic al inventatorilor autori şi un index al numerelor patentelor cu indicarea paginii la care pot fi găsite.

VIORICA ANTOHI

DRAGOŞ TALOI

Termodinamica unor topituri din sistemul Cu—Fe—S. II*

D.C.536.7:541.123.3

The paper presents the results concerning the thermodynamics of melts in the system Cu_2S-FeS and $Cu_2S-FeS-Fe$. The t.e.m. measuring method of a concentration pile without transport of the form:

Cu, Fe, S (matte)	Electrolyte I (slag with Fe^{2+})	Al_2O_3 (diafragm)	Electrolyte II (slag with Fe^{2+})	Fe_{ARMCO}

has been used. The studies were carried out with synthetic Cu_2S, FeS and Fe mixtures at a temperature of 1,250°C. The experimental data allowed to work out an iron isoactivity diagram in the ternary system Cu—Fe—S by means of which it is possible to accurately calculate the equilibrium constants of the reactions in which liquid mattes participate. Their composition can be determined so as the activity of iron be maximum and consequently the losses of electrochemical copper caused by the exchange reactions between the matte and the slag be minimum.

Sistemul Cu—Fe—S stă la baza matelor cuproase, proprietăţile fizico-chimice ale acestora fiind caracterizate într-un grad însemnat de diagrama de stare a sistemului. Direcţiile principale ale curbei de stratificare în acest sistem au fost stabilite iniţial de B a i c o v [1], R e u l e a u x [2] a confirmat prezenţa stratificării, însă limita de stratificare determinată de el se deosebeşte de diagrama lui B a i c o v, fiind foarte apropiată de sistemul Fe—FeS.

Activitatea sulfului în sistemul Cu—Fe—S s-a determinat de K r i v s k y şi S c h u m a n n prin metoda echilibrului cu faza gazoasă la 1 150—1 350°C [3]. S-a constatat că valorile activităţii depind de concentraţia sulfului, în special pentru matele cu conţinut ridicat de cupru, creşterea conţinutului de fier slăbind această dependenţă. Pe de altă parte, activităţile Fe, Cu, Cu_2S şi FeS s-au calculat cu ajutorul ecuaţiei Gibbs-Duhem şi deci trebuie considerate aproximative.

Studiile efectuate de R e m e n i, H e i f e ţ şi V a i s b u r d [4] au arătat că topiturile de sulfuri din sistemul Cu—Fe—S prezintă microneomogenităţi: rezultatele determinării activităţii fierului, a proprietăţilor superficiale şi a densităţii sulfurilor au permis deducerea unor concluzii importante asupra structurii şi proprietăţilor acestor topituri. În cercetările lor s-a acordat o atenţie deosebită studierii domeniului de neomogenitate; coeficientul de activitate al fierului suferă variaţii bruşte la intrarea şi ieşirea din acest domeniu, avînd valori foarte diferite pentru cele două straturi. Valorile mai mari ale coeficientului de activitate (γ_{Fe}) în stratul inferior sînt o dovadă că legăturile fierului cu topitura sînt mai slabe decît în stratul superior.

Comparînd rezultatele diferiţilor cercetători ca A v e t i s i a n [5], R u d d l e [6], L i u m c h i s [7] şi alţii se constată o serie de divergenţe şi chiar contradicţii, ceea ce permite să se afirme că studiul proprietăţilor termodinamice ale sistemului Cu—Fe—S este incomplet, fiind necesare noi cercetări pentru a se ajunge la concluzii mai sigure cu privire la structura şi proprietăţile acestor topituri.

Metoda de cercetare

Pentru studierea proprietăţilor termodinamice ale unor topituri (Cu_2S—FeS; Cu_2S—FeS—Fe) din sistemul Cu—Fe—S s-a utilizat metoda măsurării tensiunii electromotoare a unei pile de concentraţie, experienţele fiind realizate în instalaţia descrisă într-o lucrare anterioară [8].

Elementul de bază al instalaţiei l-a constituit pila de concentraţie, fără transport de forma:

Cu, Fe,S (mată)	Electrolit I (zgură cu Fe^{2+})	Al_2O_3 (diafragmă)	Electrolit II (zgură cu Fe^{2+})	Fe_{ARMCO}

(1)

alcătuită din două creuzete de alumină, suprapuse, creuzetul superior îndeplinind rolul de diafragmă (fig. 1).

În creuzetul inferior se introduce proba de mată sintetică care se studiază (~25 g), iar peste aceasta se încarcă ~ 15 g zgură sintetică (electrolit I). Deasupra acestui creuzet se amplasează un altul mai mic, care face contact cu stratul de zgură din creuzetul inferior şi în care se introduce o cantitate de

* Nota I a apărut în Revista de Chimie, 27, nr. 11, 1976, p. 951

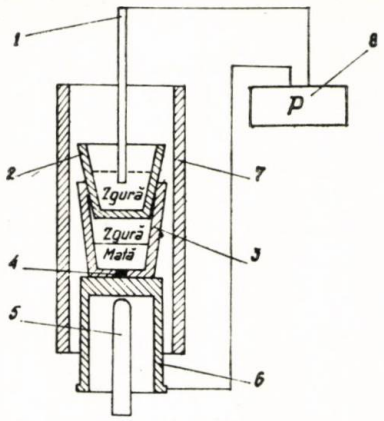


Fig. 1. Celula de măsurare a t.e.m.:
1 — electrod de comparaţie (Fe *ARMCO*) ; *2* — creuzet superior (diafragmă); *3* — creuzet cu fund perforat; *4* — contact de grafit; *5* — termocuplu; *6* — tub de grafit; *7* — tub de pyrolan; *8* — potenţiometru.

~15 g zgură de aceeaşi compoziţie (electrolit II). Separarea celor doi electroliţi s-a realizat prin intermediul creuzetului superior din alumină, care se comportă în topiturile de silicaţi ca electrod de oxigen [9, 10].

Apariţia diferenţei de potenţial, măsurată cu ajutorul potenţiometrului prin metoda compensaţiei, se datoreşte procesului de trecere a ionilor de fier bivalent din metal în electrolitul II şi din electrolitul I în topitura de sulfuri (mată):

$$Fe_{ARMCO} \rightarrow Fe^{2+}_{(electr.\ II)};\ E_1 = E_1^0 - \frac{2{,}303}{2F} RT \log \frac{(a_{Fe})_{electr.\ II}}{a_{Fe_{ARMCO}}} \quad (2)$$

$$Fe^{2+}_{(electr.\ I)} \rightarrow Fe_{[mată]};\ E_2 = E_2^0 - \frac{2{,}303}{2F} RT \log \frac{[a_{Fe}]_{mată}}{(a_{Fe})_{electr.\ I}} \quad (3)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (4)$$

$$E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{4{,}576\ T}{2F} \log \frac{[a_{Fe}]_{mată}\ (a_{Fe})_{electr.\ II}}{(a_{Fe})_{electr.\ I}\ a_{Fe_{ARMCO}}} \quad (5)$$

Deoarece $a_{Fe_{ARMCO}} = 1$ şi $E' = E_1^0 + E_2^0 = 0$

$$E = \frac{4{,}576\ T}{2F} \log \frac{(a_{Fe})_{electr.\ I}}{(a_{Fe})_{electr.II}\ [a_{Fe}]_{mată}} \quad (6)$$

Deoarece electroliţii au iniţial aceeaşi compoziţie, iar concentraţia lor în Fe^{2+} este mică, astfel încît se respectă legea Henry, raportul activităţilor a putut fi înlocuit cu raportul concentraţiilor:

$$\log [a_{Fe}]_{mată} = \log \frac{(Fe^{2+})_{electr.\ I}}{(Fe^{2+})_{electr.\ II}} - \frac{10\,086}{T} E \quad (7)$$

Cu ajutorul relaţiei (7) s-a calculat activitatea fierului pe baza măsurării tensiunii electromotoare a pilei şi a concentraţiei fierului în zgurile (electrolit I şi II) din spaţiul anodic şi catodic.

În experimentări s-a lucrat în mediu inert (argon) utilizîndu-se drept electrolit o zgură sintetică de compoziţia: 71,5% SiO_2; 21,6% Na_2O; 4,9% CaO; 2% FeO.

Pentru obţinerea matei sintetice s-au folosit: FeS—MERCK, Cu_2S—p.a., Fe—ARMCO (99,98% Fe).

Rezultate experimentale

Sistemul Cu_2S—FeS

S-au efectuat determinări ale activităţii fierului la 1 250°C pe amestecuri de sulfură de fier şi sulfură cupru în domeniul de concentraţii $0 < x_{Fe} \leqslant 0{,}5$. Rezultatele măsurătorilor sînt trecute în tabelul 1 şi figura 2.

Cu ajutorul datelor din tabelul 1 şi figura 2 s-au obţinut ecuaţiile care exprimă dependenţa dintre activitatea fierului şi fracţia sa atomică.

Analizînd alura curbei 3 din figura 2 s-a considerat util de a o asimila cu o dreaptă, în intervalul $0{,}5 \geqslant x_{Fe} \geqslant 0{,}2$ şi cu o parabolă în intervalul $x_{Fe} < 0{,}2$.

Utilizînd analiza de regresie liniară şi neliniară [11, 12] s-au determinat ecuaţiile celor două curbe, care reprezintă dependenţa de concentraţie a coeficientului de activitate.

Rezultatele calculelor sînt centralizate în tabelul 2.

$$y_1 = a_1 + b_1 (x - \bar{x});\quad x = x_{Fe} \cdot 10^2;\quad y_1 = \gamma_{Fe} \cdot 10^2$$

$$y_2 = a_2 x^2 + b_2 x + c_2;\quad x = x_{Fe} \cdot 10^2;\quad y_2 = \gamma_{Fe}$$

$$\gamma_{Fe} = 0{,}501 - 0{,}804\ x_{Fe} \quad (8)$$

$$\gamma_{Fe} = 22{,}5\ x_{Fe}^2 - 7{,}679\ x_{Fe} + 1{,}039 \quad (9)$$

Ecuaţia (8) este valabilă pentru $0{,}2 \leqslant x_{Fe} \leqslant 0{,}5$, iar ecuaţia (9) se aplică pentru $x_{Fe} < 0{,}2$.

$$a_{Fe} = \gamma_{Fe} \cdot x_{Fe} = 0{,}501\ x_{Fe} - 0{,}804\ x_{Fe}^2;\quad (0{,}2 \leqslant x_{Fe} \leqslant 0{,}5) \quad (10)$$

$$a_{Fe} = 22{,}5\ x_{Fe}^3 - 7{,}679\ x_{Fe}^2 + 1{,}039\ x_{Fe};\quad (x_{Fe} < 0{,}2) \quad (11)$$

Măsurătorile efectuate în lucrare au permis determinarea activităţii fierului în matele cuproase, precum şi stabilirea unor particularităţi ale acestor sisteme:

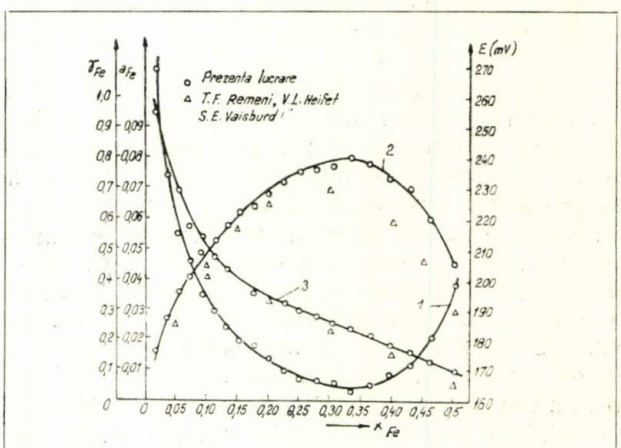


Fig. 2. Sistemul Cu_2S— FeS:
1 — t.e.m; *2* — a_{Fe}; *3* — γ_{Fe}.

Tabelul 1

Nr. crt.	x_{Fe}	x_{Cu_2S}, % mol	x_{FeS}, % mol	Tensiunea electromotoare E, mV	Activitatea fierului, a_{Fe}	Coeficient de activitate, γ_{Fe}
1	0,50	0	100	198,9	0,046	0,092
2	0,4634	5	95	181,7	0,060	0,129
3	0,4286	10	90	171,7	0,070	0,163
4	0,3953	15	85	169,0	0,073	0,184
5	0,3636	20	80	164,8	0,078	0,214
6	0,3333	25	75	163,0	0,080	0,240
7	0,3043	30	70	165,6	0,077	0,253
8	0,2766	35	65	166,3	0,076	0,275
9	0,2500	40	60	166,8	0,075	0,300
10	0,2245	45	55	169,7	0,072	0,321
11	0,2000	50	50	173,6	0,068	0,340
12	0,1765	55	45	177,5	0,064	0,363
13	0,1538	60	40	179,7	0,062	0,403
14	0,1321	65	35	184,0	0,058	0,439
15	0,1111	70	30	189,9	0,053	0,477
16	0,0910	75	25	195,0	0,049	0,538
17	0,0714	80	20	206,5	0,041	0,574
18	0,0526	85	15	215,2	0,036	0,684
19	0,0345	90	10	234,0	0,027	0,782
20	0,0169	95	5	268,3	0,016	0,947

— În topiturile alcătuite dintr-un amestec de sulfură de fier şi sulfură de cupru activitatea fierului este mai mică de 0,10 (practic sub 0,08) (fig. 2); conţinutul ridicat de sulf al acestor topituri determină o mare stabilitate a legăturilor metal-topitură şi în concluzie valorile activităţii şi coeficientului de activitate ale fierului sînt mici.

— Stabilitatea legăturilor sulf-cupru este mai mare decît în cazul sulf-fier; la diluarea sulfurii de fier cu sulfură de cupru scade stabilitatea legăturilor fierului cu topitura, ceea ce provoacă o creştere a coeficientului de activitate al fierului (fig. 2, tabelul 1).

— O scădere a conţinutului de fier în topitură pînă la 33% at determină o creştere a activităţii acestuia pînă la valoarea maximă 0,08. Această creştere se datoreşte înlocuirii fierului de către cupru, care are o afinitate mai mare faţă de sulf.

Scăderea conţinutului de fier în topitură sub 33%, duce la micşorarea activităţii acestuia deoarece creşterea valorii coeficientului de activitate (γ_{Fe}) nu poate compensa scăderea concentraţiei.

— Maximul activităţii fierului de pe curba 2 din figura 2 arată o slăbire pronunţată a legăturilor fierului cu topitura, iar poziţia sa corespunde eutecticului sistemului pseudobinar FeS—Cu_2S (fig. 3).

— Schimbarea pantei curbei 3 la $x_{Fe} \simeq 0{,}2$, arată că odată cu creşterea concentraţiei fierului peste această valoare, se produce o modificare bruscă a caracterului forţelor de legătură ale fierului cu topitura; coordinaţiile de tipul Cu_{2m} S_m caracterizate printr-un raport (atomic) Cu/S = 2 sînt înlocuite (cu creşterea x_{Fe} peste 0,2), prin coordinaţii de tipul Cu_{4n} Fe_nS_{3n} în care raportul Cu/S are valoarea 4/3. Această scădere a raportului Cu/S de la valoarea 2 la 4/3, duce implicit la creşterea stabilităţii legăturilor fierului cu topitura şi deci la scăderea valorilor γ_{Fe} (curba *3*).

Sistemul Cu_2S—FeS—Fe

S-au efectuat determinări ale activităţii fierului, la temperatura de 1 250°C, utilizîndu-se ca materii prime mate sintetice obţinute din amestccuri de sulfură de fier, sulfură de cupru şi fier metalic. Aceste topituri corespund matelor industriale de cupru, plasate în sistemul ternar Cu—Fe—S între linia Cu_2S—FeS şi limita superioară a domeniului de stratificare (fig. 4).

Determinările experimentale s-au efectuat la diferite rapoarte molare FeS/Cu_2S:4; 3; 2; 1; 0,5; 0,33; 0,25 şi rezultatele sînt centralizate în figurile 5 şi 6.

Din analiza datelor obţinute reiese că activitatea şi coeficientul de activitate ale fierului cresc odată cu scăderea raportului FeS/Cu_2S, fapt care confirmă neechivalenţa legăturilor Cu—S şi Fe—S.

La rapoarte mari FeS/Cu_2S (FeS/Cu_2S > 1), ceea ce corespunde matelor sărace sau cu conţinut mediu de cupru (Cu $\leqslant$ 40% gr.), sistemul prezintă abateri negative de la legea lui Raoult ($\gamma_{Fe} < 1$); pentru rapoarte FeS/$Cu_2S \leqslant 1$ (mate cu conţinut ridicat de

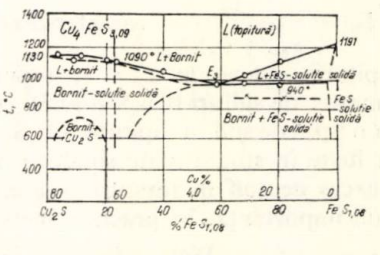


Fig. 3. Diagrama de echilibru termic a sistemului $Cu_2S - FeS_{1,08}$

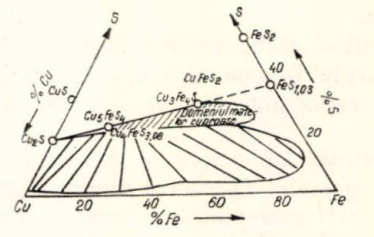


Fig. 4. Sistemul Cu — Fe — S. Compoziţia matelor tehnice cuproase (domeniul haşurat).

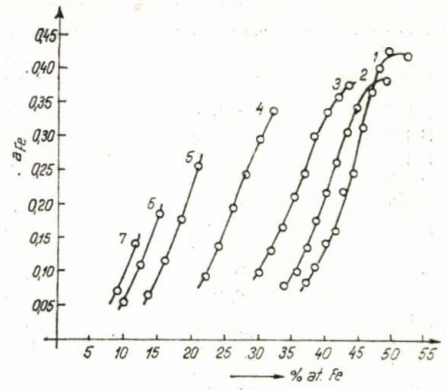


Fig. 5. Dependența activității (a_{Fe}) de concentrația fierului:
1 — $K = 4$; *2* — $K = 3$; *3* — $K = 2$; *4* — $K = 1$; *5* — $K = 0,5$; *6* — $K = 0,33$; *7* — $K = 0,25$.

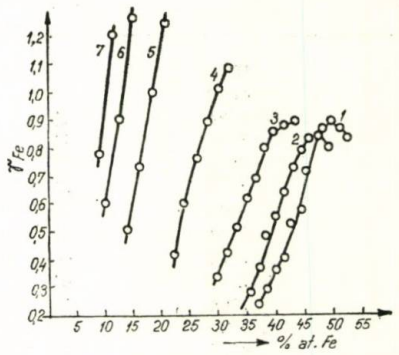


Fig. 6. Variația coeficientului de activitate (γ_{Fe}) cu concentrația fierului:
1 — $K = 4$; *2* — $K = 3$; *3* — $K = 2$; *4* — $K = 1$; *5* — $K = 0,5$; *6* — $K = 0,33$; *7* — $K = 0,25$.

cupru (% gr. Cu = 40—60), sistemul prezintă abateri negative și pozitive de la legea lui Raoult.

Din punct de vedere practic, pentru calculele metalurgice prezintă importanță cunoașterea compozițiilor de mate pentru care activitatea fierului este aproximativ egală cu fracția sa molară ($\gamma_{Fe} \simeq 1$).

Astfel, se constată că în cazul matelor cu conținut mediu sau ridicat de cupru și cu circa 35% at S (23% gr. S), coeficientul de activitate al fierului este aproximativ egal cu unitatea.

Analizînd alura curbelor din figurile 5 și 6 se constată că la rapoarte mari K ($K = FeS/Cu_2S$), corespunzătoare matelor cuproase sărace, sau cu conținut mediu de cupru, limita domeniului de stratificare din diagrama ternară Cu—Fe—S, este atinsă la 34% at S (curbele 1 și 2 din figurile 5 și 6), fapt confirmat de diagrama de stare Cu—Fe—S [13].

Pentru studierea proprietăților termodinamice ale sulfurilor, uneori este util să se folosească fracțiile echivalente E_S și E_{Fe} în locul fracției molare a fierului x_{Fe}.

Fracția $E_S = \dfrac{x_S}{x_{Fe} + 0,5x_{Cu}}$ caracterizează stoichiometria topiturii, adică la $E_S = 1$, topitura reprezintă un amestec de sulfuri (Cu_2S și FeS), iar la $E_S < 1$ se constată o lipsă de sulf în topitură (Cu_2S, FeS și Fe). (N-au fost luate în studiu mate sintetice pentru care $E_S > 1$ — exces de sulf în topituri —, aceste topituri neprezentînd importanță în practica metalurgică).

Raportul $E_{Fe} = \dfrac{x_{Fe}}{x_{Fe} + 0,5\,x_{Cu}}$ caracterizează înlocuirea cuprului cu fier, considerat în fracții echivalente.

Reprezentînd grafic variația coeficientului de activitate al fierului funcție de fracția E_{Fe}, pentru diferite valori ale raportului E_S, se constată următoarele (fig. 7):

— coeficientul de activitate al fierului scade cu creșterea raportului E_S, valori minime fiind obținute pentru $E_S = 1$, corespunzător topiturii formată dintr-un amestec de sulfuri de cupru și fier;

— pentru același raport E_S, coeficientul de activitate al fierului va crește cu scăderea E_{Fe}. Aceasta înseamnă că odată cu micșorarea conținutului de fier crește cantitatea de cupru ce se va lega de sulf și în felul acesta rămîne mai mult fier liber, ceea ce contribuie la mărirea coeficientului său de activitate.

Astfel, se confirmă că legătura cupru-sulf este mai stabilă decît legătura fier-sulf și înlocuirea fierului cu cupru (la unul și același raport E_S) contribuie la slăbirea legăturilor fierului cu sulful.

Izoactivitatea fierului în diagrama ternară Cu—Fe—S

Diagrama izoactivității în topiturile de sulfuri are o mare importanță teoretică și practică. Pînă în prezent în calculele privind echilibrele metalurgice s-au utilizat concentrațiile metalelor în topitură; topitura de sulfuri însă se abate mult de la legea lui Raoult și din acest motiv calculul pe baza legii acțiunii maselor, cu utilizarea concentrațiilor, este incorect.

În figura 8 sînt expuse datele referitoare la activitatea fierului în topiturile sistemului Cu—Fe—S, pe baza cărora s-au trasat liniile de izoactivitate la 1 250°C.

Diagrama izoactivității permite să se efectueze un calcul corect al constantelor de echilibru al reacțiilor la care participă matele lichide; ea permite

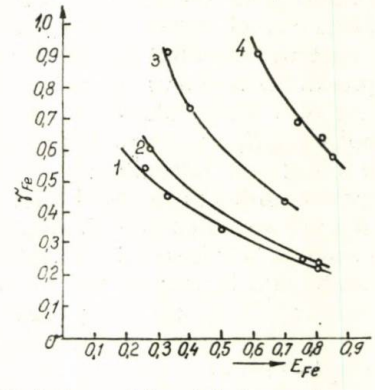


Fig. 7. Variația coeficientului de activitate al fierului cu fracția echivalentă E_{Fe}, pentru diferite rapoarte E_S.
1 — $E_S = 1$; *2* — $E_S = 0,975$; *3* — $E_S = 0,9$; *4* — $E_S = 0,77$.

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea*	x	y_1	Denumirea*	x	y_2
1	n	11	11	n	9	9
2	S	373,96	251,1	S	83,99	5,207
3	S/n	33,996	22,827	S^2	1022,2189	—
4	SS	13 699,997		S^3	14 121,94211	—
5	S^2/n	12 713,280		S^4	209 058,42398	
6	SSD	986,717		S_xS_y	40,59408	
7	SP		7 742,954	$S_{x^2}S_y$	448,64562	
8	S_xS_y/n		8 536,486	a_2	$2{,}25 \cdot 10^{-3}$	
9	SPD		— 793,532	b_2	$- 76{,}79 \cdot 10^{-3}$	
10	a_1		22,827	c_2	$1\,039 \cdot 10^{-3}$	
11	b_1		— 0,804			

* Conform [11, 12].

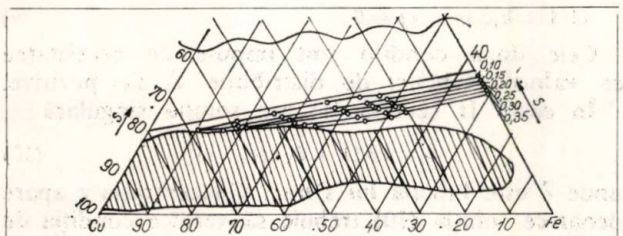


Fig. 8. Diagrama de izoactivitate a fierului în sistemul Cu—Fe—S la 1 250°C.

de asemenea deducerea unor concluzii de mare interes practic.

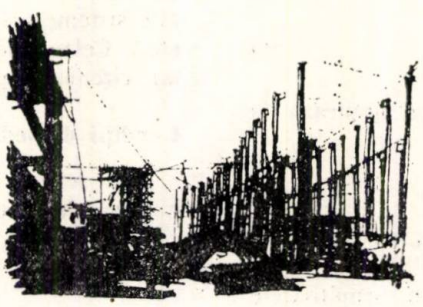
Se ştie că în metalurgie pierderile de cupru în zguri se apreciază numai în funcţie de concentraţia cuprului în mată: creşterea acestei concentraţii este nefavorabilă din punct de vedere al pierderilor de metal în zgură. Din diagrama de izoactivitate (fig. 8) rezultă că această presupunere, bazată exclusiv pe legea repartiţiei a lui Nernst, nu se verifică întotdeauna.

Într-adevăr, activitatea fierului este suficient de mare la concentraţii mari de cupru în topitură. Astfel, de exemplu, la matele cu 56,91% Cu şi 21,54% S sau cu 33,71% Cu şi 25,51% S, activitatea fierului este la fel ca şi în topitura metalizată, fără cupru, cu 68,3% Fe ($a_{Fe} = 0{,}25$).

Mai mult decît atît, creşterea conţinutului de cupru în mate, de exemplu de-a lungul secţiunii FeS—Cu, duce la creşterea activităţii fierului în topituri, cu toate că se micşorează concentraţia sa. Această creştere a activităţii fierului în mată contribuie la micşorarea pierderilor de cupru de natură electrochimică, provocate de reacţiile de schimb între mată şi zgură.

Bibliografie

1. Baicov, A. A., Sobranie trudov, T 4, Izdatelstvo AN U.R.S.S,, 1949.
2. Reuleaux, O. Metall i Erz., **24**, 1927, p. 99.
3. Kriwsky, W. A., Schumann, E., J. Metals, **9**, 7, 1957, p. 981.
4. Remeni, T. F., Heifeţ, V. L., Vaisburd, S. E. Izv. vuz. Ţvetnaia metallurghia, **57**, 6, 1962.
5. Avetisian, H. K., Karamullin, S. A., Ţvetnîie metallî, 4, 1953, p. 20.
6. Ruddle, R., Fizicescaia himiia pirometallurghii medi, 29, 1955.
7. Liumchis, S. E., Minuhin, V. M., Cermak, L. L., Tvetnîie metallî, **3**, 1959, p. 29.
8. Taloi, D., Rev. de Chim. 27, nr. 11, 1976, p. 951
9. Remeni, T. F., Heifeţ, V. L., Vaisburd, S. E., Izv. vuz. Ţvetnaia metallurghia, **58**, 1961, p. 5.
10. Esin, O. A., Lepinski, B. M., Izd. AN, U.R.S.S., O.T.N., **60**, 2, 1954.
11. Hald, A. Matematicescaia statistica s tehniceskimi prilojeniami Izdatelstvo, Moscova, 1956.
12. Worthing. A. G., Geffner, J., Prelucrarea datelor experimentale, Ed. tehnică, 1959.
13. Oprea, Fl., Teoria proceselor metalurgice, Bucureşti, Editura didactică, 1966.



OCTAVIAN IORDACHE

Dinamica sistemelor disperse
Stabilitatea sedimentării

D.C. 66.063.067

By means of a dynamical model of dispersed systems the collective settling is emphasized in this work. Both the conditions of the individual or collective settling and „the critical concentration" value characterizing the movement of particles clouds contrary to the direction of settling are determined here.

La sedimentarea suspensiilor concentrate, mişcarea fiecărei particule este influenţată de mişcările particulelor vecine. Experienţele arată că la anumite concentraţii particulele unei suspensii formează ansambluri sau nori [1,2].

În această lucrare se studiază condiţiile în care apare sedimentarea de ansamblu sau colectivă. Se utilizează modelul matematic al dinamicii sistemelor disperse propus într-o lucrare anterioară [3].

Modelul matematic

Pentru calculul funcţiei de distribuţie a vitezelor în regim staţionar şi permanent s-a obţinut relaţia [3]:

$$u = \frac{u_0}{1 + k_1 c(v-\bar{v})} \tag{1}$$

unde viteza medie se calculează cu formula:

$$\bar{v} = \frac{1}{c}\int v\, u\, dv \tag{2}$$

iar concentraţia particulelor este dată de relaţia:

$$c = \int u\, dv \tag{3}$$

În relaţiile (1—3) se iau în considerare şi valorile negative ale vitezelor particulelor. Aceste valori se datoresc interacţiunii particulelor cu fluidul. În mişcarea lor, particulele dezlocuiesc fluidul care se ridică printre ele împiedicîndu-le sedimentarea. Fenomenul constituie explicaţia fizică a blocajului descris în [4] adică a posibilităţii de anulare a vitezei medii la anumite concentraţii de blocaj.

Într-adevăr din (1) rezultă prin înmulţire cu v şi integrare pentru toate vitezele posibile:

$$\int v\, u\, [1 + k_1 c(v - \bar{v})]\, dv = \int v\, u_0\, dv \tag{4}$$

de unde cu (2) se obţine:

$$\bar{v} + k_1 c\sigma^2 = \bar{v}_0 \tag{5}$$

unde:

$$\sigma^2 = \bar{v}^2 - (\bar{v})^2 \tag{6}$$

este dispersia vitezelor reale.

Din (6) rezultă că viteza medie se anulează la concentraţia de blocaj c_b.

$$c_b = \frac{\bar{v}_0}{k_1 \bar{v}^2} \tag{7}$$

O valoare aproximativă a concentraţiei de blocaj a fost obţinută de autor [3].

Ecuaţia (1) poate fi soluţionată în următoarele două cazuri a căror semnificaţie fizică este legată de problema stabilităţii sedimentării:

$$\text{I}\quad 1 + k_1 c\,(v - \bar{v}) > 0 \tag{8}$$

$$\text{II}\quad 1 + k_1 c\,(v - \bar{v}) = 0 \tag{9}$$

Cele două condiţii sînt impuse de necesitatea ca valorile funcţiei de distribuţie să fie pozitive.

În cazul II ecuaţia (1) are soluţia singulară

$$u = c\delta\,[1 + k_1 c(v - \bar{v})] \tag{10}$$

unde δ este funcţia lui Dirac. Concentraţia c apare deoarece soluţia (10) trebuie să verifice condiţia de normare (3).

Relaţia (8) caracterizează sedimentarea individuală a particulelor. În conformitate cu această relaţie căreia îi corespunde distribuţia din relaţia (1) particulele se influenţează reciproc în mişcarea lor dar au viteze v diferite adică sedimentează individual.

Relaţia (9) caracterizează sedimentarea colectivă a particulelor. Într-adevăr din relaţia (10) se vede că distribuţia u nu are valori nenule decît pentru viteza v dată de relaţia:

$$v = \bar{v} - \frac{1}{k_1 c} \tag{11}$$

Deci o anumită fracţiune din numărul total de particule se deplasează cu o aceeaşi viteză v formînd un ansamblu sau un nor de particule.

Soluţia generală a ecuaţiei (1) este suma dintre cele două soluţii (1) şi (10):

$$u = \frac{u_0}{1 + k_1 c\,(v - \bar{v})} + a \cdot c \cdot \delta\,[1 + k_1 c(v - \bar{v})] \tag{12}$$

Distribuţia de viteze (12) corespunde situaţiei în care în suspensia ce sedimentează se disting două zone de concentraţii puternic diferite: o zonă concentrată formată din particule grupate în nori sau ansambluri de particule ce se deplasează cu o aceeaşi viteză şi o zonă diluată formată din particule ce sedimentează individual cu viteze diferite. Fenomenul de separare în două zone descris este întîlnit şi la alte sisteme disperse (strat fluidizat, curgere bifazică etc.). Cele două zone sînt dispersate una în cealaltă, iar circulaţia particulelor între zone este posibilă.

Condiţii de sedimentare colectivă

Din relaţia (11) se poate obţine concentraţia minimă la care apare fenomenul de sedimentare colectivă:

$$c = \frac{1}{k_1(\bar{v} - v)} \tag{13}$$

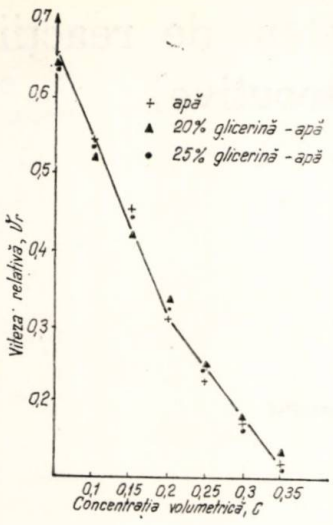


Fig. 1.

unde v este viteza particulelor din nor. Dacă particulele se deplasează cu viteze apropiate de viteza medie $\bar{v}$ formarea norilor este mult îngreuiată.

Dacă $\bar{v} > \dfrac{1}{k_1 c}$ din (11) rezultă că viteza norilor este pozitivă adică de sus în jos. La o anumită concentrație critică

$$c_c = \frac{1}{k_1 \bar{v}} \qquad (14)$$

se formează nori de particule care se deplasează de jos în sus. Acest fenomen trebuie să ducă la o diminuare a vitezei de depunere.

Pentru a calcula concentrația critică se folosesc relațiile de calcul ale dinamicii sistemelor disperse obținute în lucrarea [4].

$$\bar{v} = \bar{v}_0 \left(1 - \frac{c}{c_b}\right) \qquad (15) \qquad c_b = \frac{\bar{v}_0}{k_1 \sigma_0^2} \qquad (16)$$

$$\sigma_0^2 = \bar{v}_0^2 - (\bar{v}_0)^2 \qquad (17) \qquad (1 - c_b)^{4,59} = 1 - \frac{c}{c_b} \qquad (18)$$

Relația (18) de calcul a concentrației la care mișcarea medie a sistemului dispers încetează a fost justificată anterior [4] prin analogia între straturile fluidizate și stările de blocaj ale sedimentării.

Din relațiile (14), (15) și (16) rezultă că:

$$c_c = \frac{c_{b_c} \sigma_0^2}{(\bar{v}_0)^2 \left(1 - \dfrac{c_c}{c_{b_c}}\right)} \qquad (19)$$

unde c_{b_c} este concentrația de blocaj la concentrația critică calculată cu relația (18).

În relația (19) figurează dispersia teoretică a vitezelor. Aceasta se poate evalua din modelul dinamicii sistemelor disperse propus în lucrarea [3].

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -d_1 (u - u_0) + d_1 k_1 c (\bar{v} - v) u \qquad (20)$$

în cazul în care $u = u_0$. În acest caz în modelul (20) rămîne doar termenul de ciocniri [3]. O evaluare a dispersiei vitezelor datorită ciocnirilor între particule se poate face cu ajutorul teoriei cinetico-moleculare, care descrie un sistem de particule aflate în mișcare dezordonată. Datorită ciocnirilor repetate particulele au viteze diferite a căror distribuție se poate calcula cu ecuația lui Boltzmann pentru fenomenele de transport [5]. Deși se petrece la o altă scară de valori ale vitezelor, mișcarea particulelor în suspensie este similară mișcării moleculelor în gaze. De altfel ecuația (20) este de tipul ecuației Boltzmann. Pe baza acestei analogii se consideră că dispersia vitezelor obținută în cazul teoriei cinetico-moleculare se poate extinde și la dinamica dispersiilor. Din datele de literatură [5] rezultă că:

$$\bar{v}_0^2 = 1{,}18\ (\bar{v}_0)^2 \qquad (21)$$

Dacă se introduce relația (21) în relația (19) și se ține cont de relația (18) scrisă în condiții de blocaj rezultă valoarea concentrației critice $c_c = 0{,}24$.

Potrivit teoriei dezvoltate mai sus la această concentrație apar ansambluri de particule care se deplasează de jos în sus.

Compararea teoriei cu experiența

Valoarea vitezei medii la concentrația critică se poate calcula cu relațiile (15) și (18). Se obține viteza relativă $\dfrac{\bar{v}}{\bar{v}_0} = 0{,}235$.

La această valoare a vitezei se schimbă sensul de sedimentare. Este de așteptat ca această schimbare să se traducă prin apariția unor discontinuități pe diagramele care prezintă dependența vitezei relative de sedimentare de concentrația particulelor. În figura 1 sînt prezentate rezultatele unor experiențe efectuate în sisteme monodisperse [2]. Se observă apariția unor discontinuități la concentrația 0,2 și la viteza relativă 0,3.

Experiențe ca cele prezentate nu pot constitui ele singure o confirmare a teoriei propuse în lucrare. Apariția norilor de particule care se deplasează de jos în sus trebuie pusă în evidență atît prin observație directă, cît și prin calculul vitezei relative de sedimentare cu ajutorul distribuției (12).

Valorile concentrației critice și ale vitezei corespunzătoare obținute în lucrare sînt utile pentru stabilirea regimului optim de funcționare a utilajelor de separare a sistemelor disperse și a unor reactoare eterogene.

u — funcția de distribuție a vitezelor
u_0 — funcția de distribuție teoretică a vitezelor
v — viteza particulelor
$\bar{v}$ — viteza medie a particulelor
c — concentrația volumetrică a particulelor
σ^2 — dispersia vitezelor
$\bar{v}^2$ — viteza medie pătratică
k_1, a, d_1 — constante
$\delta(x)$ — funcția generalizată a lui Dirac $= \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ +\infty & x = 0 \end{cases}$
c_c — concentrația critică
v_0 — viteza medie teoretică
c_b — concentrația de blocaj
σ_0^2 — dispersia teoretică a vitezelor
$\bar{v}_0^2$ — viteza medie pătratică teoretică
$\dfrac{\bar{v}}{\bar{v}_0}$ — viteza relativă

Bibliografie

1. Brenner, H., Adv., Chem. Eng. Sci. 6, J. Wiley New York, 1967.
2. Oliver, D. R., Chem. Eng. Sci., 15, 1961, p. 230.
3. Iordache, O., Zaharia A., Rev. Chim,. 26, nr. 12, 1975, p. 1014.
4. Iordache, O., Rev. Chim, 27, nr. 8, 1976 p. 682.
5. * * * Teoria cinetico-moleculară a gazelor. Ed. științifică, București, 1972.

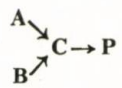
▲ ▲ ▲

GEORGE NICULESCU
CRISTIAN BUCUR

Modelarea unui sistem de reacţii mixte (paralel consecutive)

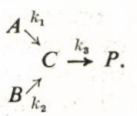
D.C.541.124.001.57

The mathematical modelling of a system of irreversible reactions, of the parallel — consecutive type having the scheme:



is presented. The speed equations for the elementary reactions and the integration way (analytical or numerical) corresponding to the reactor with total displacement and perfect mixing are established. On the basis of a set of numerical values for the initial concentrations, reaction orders and speed constants, one obtains the curves of concentration in time for all the components of the system, at threee values of the reaction temperature. The results are comparatively discussed as related to the possibility of obtaining the C product with high efficiency.

Lucrarea prezintă unui sistem de reacţii multiple ireversibile de tip paralel — consecutive, după schema:



După această schemă au loc reacţii ca cele de obţinere a derivaţilor epoxidici (propenoxid, epiclorhidrină) sau a alcoolilor secundari, prin reacţie de dehidroclorurare a clorhidrinelor, respectiv hidroliză a alchil sulfaţilor, în soluţie apoasă. Compuşii tip *A* şi *B* sînt izomeri, rezultaţi din reacţia de adiţie la olefine a unor reactanţi. Aceşti compuşi reacţionează la produsul *C* cu o viteză diferită. Produsul util al reacţiei *C* poate reacţiona la *P*. Formarea acestuia din urmă fiind nedorită, este necesară cunoaşterea condiţiilor pentru care randamentul în *C* este maxim.

Pentru fundamentarea proiectării reactorului, este necesară cunoaşterea funcţiei de timp a concentraţiilor $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[P]$ în domeniul util de temperatură de reacţie, din care se pot uşor selecţiona condiţiile pentru conversie şi selectivitate optime. Dat fiind creşterea tuturor vitezelor de reacţie cu temperatura, este de la început evident că, pentru menţinerea selectivităţii ridicate, interesează domeniul de temperatură relativ coborîtă (sub 100°C). Pentru reacţiile consecutive este cunoscută şi importanţa condiţiilor de curgere în reactor asupra concentraţiei intermediarului de tip *P*, de aceea sistemul de reacţii se va studia pe cele două tipuri limită de reactoare ideale (cu deplasare totală şi cu amestecare perfectă), toate reactoarele reale avînd o curgere intermediară.

În literatura de specialitate nu sînt informaţii pentru sistemul de reacţii dat. În [1] se tratează numai cazul simplificat al reacţiilor consecutive de ordinul I, după schema $A \rightarrow B \rightarrow C$, rezolvabil analitic.

Ecuaţiile de viteză de reacţie ale modelului cinetic

Pentru reacţiile elementare, viteza de reacţie poate fi adusă într-o formă generală:

$$v_i = \frac{\mathrm{d}[C_i]}{\mathrm{d}t} = -k_i([C_i])^n \qquad (1)$$

unde $[C_i]$ este concentraţia reactantului iar n variază, pentru majoritatea reacţiilor, între 0 şi 3. Pentru simplificarea calculului, pentru reacţiile (1,3), s-a considerat $n = 1$. Vitezele de reacţie au aşadar, expresia:

$$v_1 = \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k_1[A] \qquad (2)$$

$$v_2 = \frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = -k_2[B]^n \qquad (3)$$

$$v_3 = \frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = k_1[A] + k_2([B])^n - k_3[C] \qquad (4)$$

$$v_4 = \frac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t} = k_3[C] \qquad (5)$$

Integrarea sistemului de ecuaţii pentru obţinerea curbelor $[C_i] = f(t)$, la reactoare continue, este posibilă analitic, pentru reacţiile (2,3), respectiv numeric pentru (4,5). Funcţiile obţinute diferă după tipul de reactor, astfel:

— Pentru reactorul cu deplasare totală:

$$[A]_{(t)} = [A\,o]\ \exp\ (-k_1 t) \qquad (6)$$

$$[B]_{(t)} = \left[k_2 \cdot t \cdot (n-1) + \frac{1}{([B_0])^{n-1}}\right]^{-\frac{1}{n-1}} \qquad (7)$$

$$v_3 = \frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = k_1[A_0]\ \exp.\ (-k_1 \cdot t) + k_2\left[k_2 \cdot t \cdot (n-1) + \frac{1}{[B_0]^{n-1}}\right]^{-\frac{n}{n-1}} - k_3 C \qquad (8)$$

$$[P] = k_3 \int_0^t [C]_{(t)} \cdot dt \qquad (9)$$

unde t este timpul de staționare.

Condițiile inițiale sînt:

$[A] = [A_0]$, $[B] = [B_0]$, $[C] = [P] = 0$ la $t = 0$.

— Pentru reactorul cu amestecare perfectă:

Concentrațiile fiind uniforme în volumul de reacție, expresia vitezelor de reacție se simplifică:

$$v_1 = k_1 [A] = \frac{[A_0] - [A]}{\tau} \qquad (10)$$

$$v_2 = k_2 (B)^n = \frac{[B_0] - [B]}{\tau} \qquad (11)$$

$$v_3 = k_1 [A] + k_2 [B]^n - k_3 [C] = \frac{[C]}{\tau} \qquad (12)$$

$$v_4 = k_3 [C] = \frac{[P]}{\tau} \qquad (13)$$

unde τ este timpul spațial mediu, iar condițiile inițiale aceleași.

Din expresiile vitezelor se calculează ușor valoarea concentrațiilor la timpul τ.

Calcule numerice

Ecuația [8] s-a rezolvat prin metoda diferențelor finite:

$$\frac{d[C]}{dt} = f(t)$$

$$[C]_{(t+\Delta t)} = [C]_{(t)} + f(t) \cdot \Delta t.$$

S-a aplicat metoda Euler, cu valoarea pasului de timp, care asigură stabilitatea de $\Delta\tau = 0{,}5$ s. Pentru toate calculele s-a utilizat un calculator tip Hewlett-Packard 9100 B.

Date experimentale

Pentru calculul curbelor de concentrație, s-au folosit, ca date numerice, datele din lucrările [2, 3].

Pentru concentrațiile inițiale, valorile sînt:

$$[A_0] = 0{,}815.10^{-4} \frac{\text{moli}}{\text{cm}^3}, \quad [B_0] = 1{,}83.10^{-4} \frac{\text{moli}}{\text{cm}^3}.$$

Pentru vitezele de reacție, s-au prelucrat rezultatele determinărilor cinetice la reacțiile elementare, efectuate în reactor discontinuu. Valorile pentru n pentru k_0 și E_0 s-au stabilit cu metoda celor mai mici pătrate, la ultimele două aplicată la funcția lineară:

$$\ln k_i = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \qquad (14)$$

Valorile rezultate sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE ȘI ALE FACTORULUI PREEXPONENȚIAL, PENTRU REACȚIILE 1, 2 ȘI 3.

Reacțiile	Ordin de reacție, n	k_0, $s^{-1} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)^{1-n}$	E, cal/mol
1	1,0	117,4	5051,14
2	1,45	$7{,}32.10^9$	15 887
3	1,0	$1{,}54.10^5$	13 823

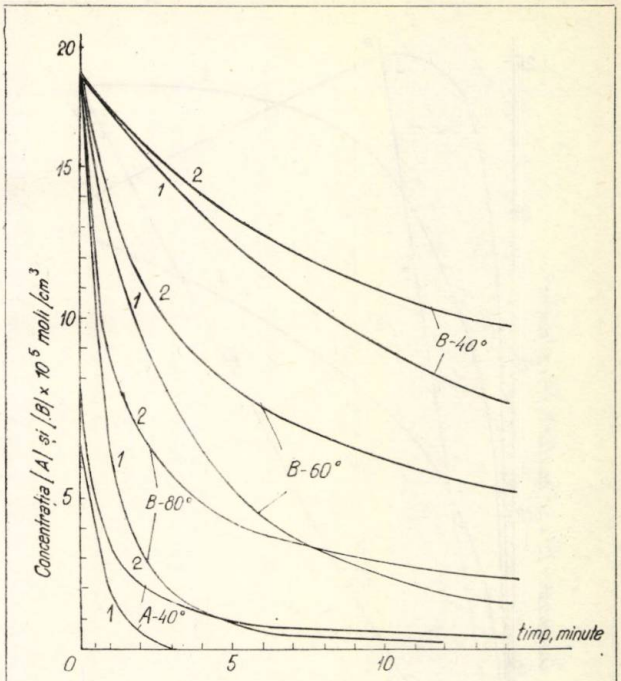


Fig. 1. Curbele cinetice ale concentrațiilor $[A]$ și $[B]$ la diverse temperaturi:

1 — pentru reactorul cu deplasare ideală; *2* — pentru reactorul cu amestecare perfectă.

Curbele $[C_i] = f(t, \sigma)$ rezultate se reprezintă în figura 1 pentru A și B iar în figurile 2 și 3 sînt curbele pentru produșii de reacție $[C]$ și $[P]$, pentru reactorul cu deplasare totală, respectiv cu amestecare perfectă. În general curbele de concentrație $[A]$ și $[B]$ se pot prezenta și sub forma normată: $\frac{[C]}{[C_0]} = f(t)$ sau (τ).

Discutarea rezultatelor

Întrucît viteza de reacție a componentului A este mult mai mare, chiar la temperatura minimă viteza de reacție a lui B controlează de fapt formarea lui C. Conversia înaintată a lui B se poate obține numai la temperatura cea mai mare, dacă se limitează timpul de reacție la circa 5 min. (figura 1). Din evoluția concentrațiilor $[A]$ și $[B]$ rezultă valoarea conversiilor la orice timp de reacție. Conform prevederilor, conversia lui A și B este mai redusă la reactorul cu amestecare perfectă decît la cel cu deplasare totală, diferența crescînd cu temperatura. Diferența aceasta de concentrații, la același timp de reacție, pentru cele două reactoare, este mai accentuată la izomerul A, la care constanta de viteză crește mai rapid cu temperatura (datorită valorii reduse a energiei de activare).

Figurile 2 și 3 prezintă comparativ curbele concentrațiilor produsului principal C și a celui al reacției consecutive P, pentru cele două reactoare. Curbele pentru C au alura caracteristică evoluției compușilor intermediari în reacții consecutive, poziția maximului situîndu-se la valori mai mici pentru t, (τ), pe măsura creșterii temperaturii, respectiv a

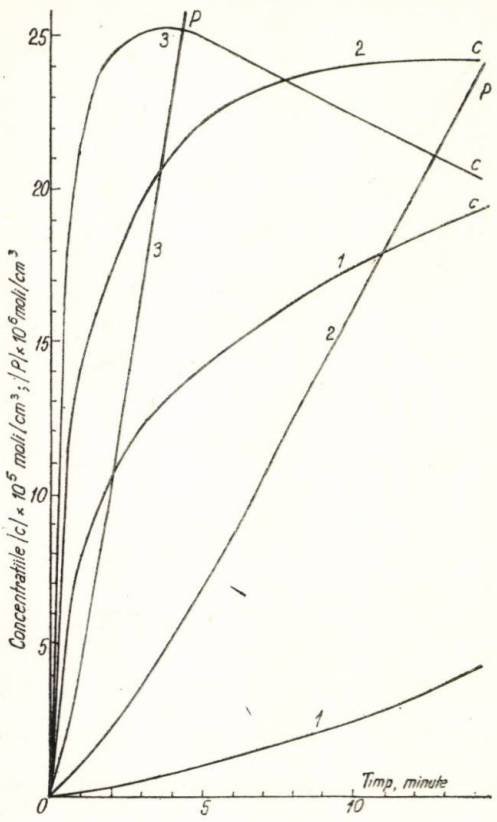


Fig. 2. Curbele cinetice ale concentrațiilor [C] și [P] pentru reactorul cu deplasare totală la diverse temperaturi:
1 — 40°C; *2* — 60°C; *3* — 80°C.

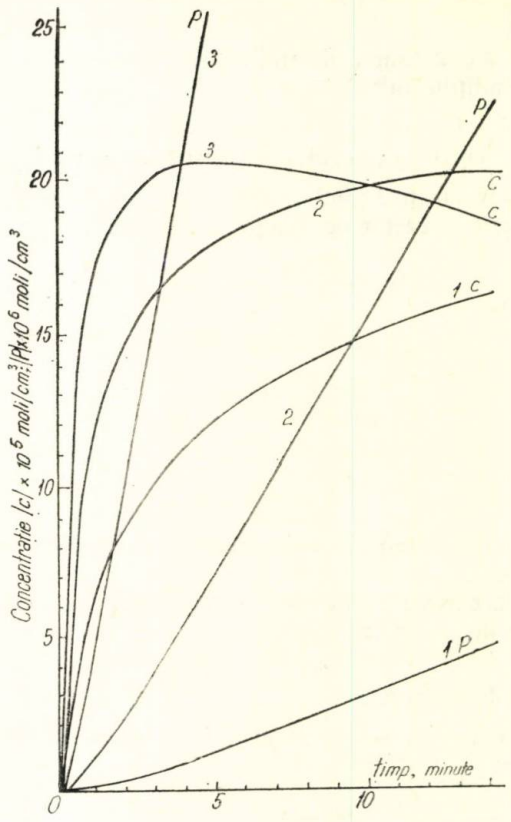


Fig. 3. Curbele cinetice ale concentrațiilor [C] și [P] pentru reactorul cu amestecare perfectă, la diverse temperaturi:
1 — 40°C; *2* — 60°C; *3* — 80°C.

vitezei formării compusului *P*. Selectivitatea reacției se poate estima, pentru orice timp de reacție, prin valoarea raportului $\frac{[C]}{[P]}$. Viteza de formare a componentului *P* crește mai mult cu temperatura, datorită energiei de activare mai reduse a reacției (3) față de (2), din care cauză selectivitatea scade rapid cu temperatura. Astfel, la timpul de 5 min raportul concentrațiilor este circa $\frac{100}{1}$ (la ambele reactoare) pentru 40°C, față de circa $\frac{10}{1}$ pentru 80°C. Selectivitatea este mai ridicată la reactorul cu deplasare totală la toate valorile temperaturii.

La toate temperaturile, curba concentrației lui *P*, pentru cele două reactoare, este totuși neașteptat de apropiată.

Cumulînd rezultatele prezentate, pentru obținerea conversiei și selectivității maxime, la sistemul de reacții studiat, este necesară alegerea condițiilor de lucru în domeniul temperaturilor scăzute, la timpi de reacție de ordinul minutelor, preferîndu-se reactorul cu deplasare ideală, care asigură conversie și selectivitate mai ridicate. Dacă, din motive tehnologice, nu este posibilă aplicarea acestui reactor, este recomandabilă cuplarea în serie a mai multor reactoare cu amestecare perfectă, al căror timp spațial total să fie apropiat de al celui cu deplasare ideală. Calculul acestui sistem de reacție, care are avantajul conversiei și selectivității apropiate de cele maxime posibilă (de la deplasarea ideală), se poate efectua cu aceleași ecuații (10) ÷ (13) stabilind în final numărul optim de reactoare și timpul spațial pentru fiecare.

Asupra posibilității de obținere a conversiei aproape totale a reactanților *A* și *B*, cu selectivitatea ridicată (peste 98%) pentru produsul *C*, din figurile 1 și 2 este evident că aceasta nu este posibil nici chiar la reactorul cu deplasare totală și la temperatură redusă, datorită reacției produsului *C* la *P*, de unde selectivitatea se diminuează pe măsura desăvîrșirii conversiei. Singura posibilitate este îndepărtarea produsului *C* din mediul de reacție, cînd concentrația lui crește peste o limită. Aceasta este posibil prin extracție sau antrenare selectivă, operații care pot fi conduse la temperatură mai ridicată în mediul de reacție, obținîndu-se în acest mod și mărirea vitezei de reacție a lui *A* și *B*.

Bibliografie

1. Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. Tehnică București, 1967.
2. Niculescu, G., Cristea., P. Lucrare I.C.P.R.P. Sector Cercetare, 1973.
3. Niculescu, G., Lucrare I.C.P.R.P. Sector Cercetare 1975.

MIOARA FILIPESCU-ȚECULESCU

Modelarea fenomenelor de mișcare în stratul fluidizat pe baza mecanicii mediilor continue în interacțiune.

III. Analiza stabilității fluidizării omogene*

D.C.66.096.5.001.57

In a homogenous fluidized layer, the void fraction and the velocities of two phases have constant values in space and time, and the partial pressure of a fluid equal to the pressure of the system is constant in a horizontal plane. From the mathematical viewpoint, the homogeneous fluidization is a particular, stationary solution of the differential equation system which describes the movement of the phases in a fluidized layer. The homogeneous fluidization may have a physical or a hypothetical existence depending on whether the stationary solution which defines it is stable or not. The stability of the stationary solution corresponding to the homogeneous fluidization is analysed by applying the linear theory of the hydrodynamic stability. One comes upon a quantitative criterion for estimating the homogeneous fluidization, which can be used if one knows the properties of the component materials, the fluidization stage and the modulus of elasticity at compression of the solid phase. If the modulus of elasticity of the solid phase is not known, it is possible to determine the minimum value it can have in the homogeneously fluidized layers.

Stratul fluidizat este o tehnică de contactare fluid—solid în cadrul căreia particulele solide sînt susținute de un curent ascendent de fluid. Acceptînd ca model pentru stratul fluidizat un sistem bifazic alcătuit din două medii continue în interacțiune, se dispune, pentru descrierea stării de mișcare a fazelor, de două ecuații de continuitate și două ecuații de mișcare. Acestor ecuații, fundamentale pentru descrierea mișcării într-un strat fluidizat, trebuie să li se asocieze ecuațiile de stare și/sau ecuațiile constitutive necesare [1—5].

Fluidizarea omogenă, în cadrul căreia susținerea particulelor solide de către un curent ascendent de fluid se realizează în regim staționar și cu structură omogenă a sistemului, este un caz particular al stării de mișcare a fazelor într-un strat fluidizat. Matematic, fluidizarea omogenă este descrisă de un sistem de ecuații care constituie o soluție staționară a sistemului de ecuații diferențiale folosit pentru descrierea mișcării într-un strat fluidizat [2].

Experiența arată că sînt, relativ, puține cazuri în care fluidizarea omogenă are existență fizică. În general, cînd raportul densităților ρ_s/ρ_f este mare, ca în straturile fluidizate cu gaze, sistemul bifazic are un caracter „agregativ", cu regiuni de densitate mică ridicîndu-se prin ansamblul particulelor susținute de curentul ascendent de fluid. Aceste sisteme pot evolua în straturi fluidizate cu bule sau în straturi fluidizate cu pistonări. La valori mici ale raportului ρ_s/ρ_f, apropiate de unitate, ca în multe straturi fluidizate cu lichide, sistemul are un caracter „particulat", realizîndu-se o fluidizare liniștită, fără neomogenități în densitatea stratului, sau cu neomogenități mici avînd un caracter periodic.

Sistemul de ecuații diferențiale folosit pentru descrierea stării de mișcare într-un strat fluidizat admite totdeauna ca soluție fluidizarea omogenă [2]. În sistemele bifazice reale, așa cum s-a arătat, fluidizarea omogenă poate avea o existență fizică sau una ipotetică. Informații suplimentare pe această linie se pot obține din analiza stabilității soluției staționare corespunzătoare fluidizării omogene. Dacă soluția staționară analizată este stabilă, fluidizarea omogenă va avea existență fizică. În caz contrar, fluidizarea omogenă va avea o existență ipotetică, de care sistemul se îndepărtează, tinzînd către o stare de mișcare stabilă, mai naturală anumitor condiții materiale și dinamice concrete.

În articolul de față, aplicînd teoria liniară a stabilității hidrodinamice, se cercetează condițiile în care starea de mișcare staționară este stabilă la mici perturbații și se propune, totodată, o relație de evaluare a modulului de elasticitate a fazei solide.

Descrierea matematică a stării de mișcare a fazelor într-un strat fluidizat

După cum s-a văzut într-un articol precedent [2], este natural să se folosească, pentru definirea stării de mișcare a fazelor într-un strat fluidizat, următoarele mărimi: fracția de goluri (ε), viteza fazei fluide ($\mathbf{u}$), viteza fazei solide ($\mathbf{v}$) și presiunea parțială a fazei fluide (p^F)*. Sistemul de ecuații care stabilește legăturile dintre aceste mărimi este alcătuit din ecuațiile de continuitate și ecuațiile de mișcare ale fazelor componente.

Ecuațiile de continuitate folosite în acest articol sînt cele corespunzătoare fazelor unui sistem bifazic alcătuit din particule solide incompresibile și un fluid incompresibil:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \nabla\cdot(\varepsilon\mathbf{u}) = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon) + \nabla\cdot[(1-\varepsilon)\mathbf{v}] = 0. \tag{2}$$

Ecuațiile de mișcare sînt specifice descrierii stării de mișcare într-un strat fluidizat, adică ecuații satisfăcute identic de soluția staționară corespunzătoare fluidizării omogene [2]:

$$(1-\varepsilon)\left(\rho_s + \rho_f\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\,\mathbf{v}\right] -$$

$$-\rho_f(1-\varepsilon)\left(1+\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)\left[\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\,\mathbf{u}\right] +$$

$$+(1-\varepsilon)\,g\,\Delta\rho\left(\mathbf{i} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\frac{\mathbf{F}}{F_0}\right) -$$

$$-\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\nabla\varepsilon - \nabla\cdot\tau^S = 0 \tag{3}$$

* Nota II a apărut în Rev. Chim. 27, nr. 11, 1976 p. 955

* Discuția se limitează la straturi fluidizate obținute din materiale granulare ideale.

$$\rho_f\left[1+(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\right]\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}+(\mathbf{u}\cdot\nabla)\,\mathbf{u}\right]-$$

$$-\rho_f(1-\varepsilon)\frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon}\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\,\mathbf{v}\right]+\left(\nabla p^F-\mathbf{i}\frac{dp_0}{dx}\right)-$$

$$-\nabla\cdot\tau^F+(1-\varepsilon_0)\,g\,\Delta\rho\left(\frac{\mathbf{F}}{F_0}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}-\mathbf{i}\right)=0 \qquad (4)$$

Presiunea parțială a fazei solide a fost eliminată din sistem prin folosirea unei ecuații „de stare" care ține seama de elasticitatea fazei la variația fracției de goluri [1, 2].

Fluidizarea omogenă, soluție staționară a sistemului de ecuații diferențiale care descrie starea de mișcare a fazelor unui strat fluidizat

Starea de mișcare staționară a fazelor într-un strat fluidizat cu structură omogenă, numită fluidizare omogenă, este definită de următorul sistem de ecuații:

$$\varepsilon=\varepsilon_0; \qquad (5)$$

$$\mathbf{u}=\mathbf{u}_0=\mathbf{i}\,u_0; \qquad (6)$$

$$\mathbf{v}=\mathbf{v}_0=0; \qquad (7)$$

$$p^F=p_0^F(x)=p_0(x), \qquad (8)$$

discutat amănunțit într-un articol precedent [2]. Fluidizarea omogenă presupune, nu numai valoare constantă pentru fracția de goluri, dar și valori constante pentru vitezele celor două faze. Presiunea parțială a fazei fluide este egală, în condițiile fluidizării omogene, cu presiunea sistemului.

Tehnica de calcul utilizată pentru analiza stabilității soluției staționare corespunzătoare fluidizării omogene

Stabilitatea fluidizării omogene se cercetează cu ajutorul teoriei liniare a stabilității hidrodinamice [6—9]. Aplicîndu-se tehnica de calcul cunoscută [10, 11], peste soluția staționară, a cărei stabilitate se studiază, se suprapune o perturbație nestaționară mică, reprezentată prin funcții de coordonatele de poziție și timp. Apoi, se impune, ca noua soluție, corespunzătoare mișcării rezultante, să satisfacă ecuațiile de continuitate și mișcare. Ținînd seama că soluția staționară satisface sistemul alcătuit din ecuațiile de continuitate și mișcare, se obține, pentru componentele perturbației introduse, un sistem de ecuații neliniare, cu derivate parțiale. Perturbațiile sînt presupuse mici și netede în spațiu și timp, astfel că derivatele lor sînt, de asemenea, mici. Dezvoltînd în serii de puteri ale perturbațiilor și neglijînd toți termenii de grad mai mare ca unu, se ajunge la un sistem de ecuații liniare. Evoluția perturbațiilor se studiază cu ajutorul rădăcinilor ecuației caracteristice.

Discutarea sistemului de ecuații diferențiale liniare ale perturbațiilor mărimilor care definesc mișcarea fazelor unui strat fluidizat

Suprapunînd, peste soluția staționară corespunzătoare fluidizării omogene, o perturbație nestaționară (ε_1, $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{v}_1$ și p_1^F), se definește o nouă stare de mișcare:

$$\varepsilon=\varepsilon_0+\varepsilon_1; \qquad (9)$$

$$\mathbf{u}=\mathbf{i}\,u_0+\mathbf{u}_1; \qquad (10)$$

$$\mathbf{v}=\mathbf{v}_1; \qquad (11)$$

$$p^F=p_0(x)+p_1^F, \qquad (12)$$

și se impune ca și aceasta să fie o soluție a sistemului de ecuații folosit pentru descrierea stării de mișcare a fazelor unui strat fluidizat, ecuațiile (1)—(4).

Folosind tehnica de calcul expusă, se ajunge la următoarele ecuații liniare cu derivate parțiale:

$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial t}+u_0\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial x}+\varepsilon_0(\nabla\cdot\mathbf{u}_1)=0 \qquad (13)$$

$$-\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial t}+(1-\varepsilon_0)(\nabla\cdot\mathbf{v}_1)=0 \qquad (14)$$

$$(1-\varepsilon_0)\left(\rho_s+\rho_f\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\partial\mathbf{v}_1}{\partial t}-\rho_f(1-\varepsilon_0)\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\left(\frac{\partial\mathbf{u}_1}{\partial t}+\right.$$

$$\left.+u_0\frac{\partial\mathbf{u}_1}{\partial x}\right)+g\,\Delta\rho\,(1-\varepsilon_0)\left[(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}\,\varepsilon_1+(\Delta^S)'_{\mathbf{u},0}\,\mathbf{u}_1+\right.$$

$$\left.+(\Delta^S)'_{\mathbf{v},0}\,\mathbf{v}_1\right]-\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\nabla\varepsilon_1-\left(\lambda_0^S+\frac{1}{3}\mu_0^S\right)\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v}_1)-$$

$$-\mu_0^S\nabla^2\mathbf{v}_1=0 \qquad (15)$$

$$\rho_f\left[1+(1-\varepsilon_0)\frac{C_0}{\varepsilon_0}\left(\frac{\partial\mathbf{u}_1}{\partial t}+u_0\frac{\partial\mathbf{u}_1}{\partial x}\right)-\right.$$

$$-\rho_f(1-\varepsilon_0)\frac{C_0}{\varepsilon_0}\frac{\partial\mathbf{v}_1}{\partial t}+\nabla p_1^F-\left(\lambda_0^F+\frac{1}{3}\mu_0^F\right)\nabla(\nabla\cdot\mathbf{u}_1)-$$

$$-\mu_0^F\nabla^2\mathbf{u}_1+g\,\Delta\rho\,(1-\varepsilon_0)\left[(\Delta^F)'_{\varepsilon,0}\,\varepsilon_1+(\Delta^F)'_{\mathbf{u},0}\,\mathbf{u}_1+\right.$$

$$\left.+(\Delta^F)'_{\mathbf{v},0}\,\mathbf{v}_1\right]=0 \qquad (16)$$

în care:

$$\Delta^S=\mathbf{i}-\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\cdot\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\cdot\frac{\mathbf{F}}{F_0},\ \text{cu}\ \Delta_0^S\equiv 0; \qquad (17)$$

$$\Delta^F=\frac{\mathbf{F}}{F_0}\cdot\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}-\mathbf{i},\qquad \text{cu}\ \Delta_0^F\equiv 0 \qquad (18)$$

Indicii ε, $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ arată că derivarea s-a făcut în raport cu ε, $\mathbf{u}$ și respectiv $\mathbf{v}$, iar indicele zero, evaluări în condițiile fluidizării omogene. Pentru eforturile unitare de forfecare s-au folosit ecuații constitutive caracteristice unei comportări reologice newtoniene:

$$\tau^S=\lambda^S(\varepsilon)(\nabla\cdot\mathbf{v})\delta+\mu^S(\varepsilon)\left[\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^T-\frac{1}{3}(\nabla\cdot\mathbf{v})\delta\right] \qquad (19)$$

$$\tau^F=\lambda^F(\varepsilon)(\nabla\cdot\mathbf{u})\delta+\mu^F(\varepsilon)\left[\nabla\mathbf{u}+(\nabla\mathbf{u})^T-\frac{1}{3}(\nabla\cdot\mathbf{u})\delta\right] \qquad (20)$$

Dezvoltările indicate în ecuațiile (15) și (16) presupun că forța de interacțiune fluid-solid, determinată de rezistența la înaintare, depinde liniar de viteza relativă. Se pot folosi, de asemenea, în problemele tratate în spațiul unidimensional.

Pentru sistemul de ecuații liniare (13)—(16) se caută soluții de forma:

$$\varepsilon_1=\hat{\varepsilon}_1\exp(st)\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x}) \qquad (21)$$

$$\mathbf{u}_1=\hat{\mathbf{u}}_1\exp(st)\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x}) \qquad (22)$$

$$\mathbf{v}_1=\hat{\mathbf{v}}_1\exp(st)\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x}) \qquad (23)$$

$$p_1^F=\hat{p}_1^F\exp(st)\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x}) \qquad (24)$$

Folosirea ecuațiilor (21)—(24) transformă sistemul de ecuații (13)—(16) într-un sistem de opt ecuații algebrice liniare și omogene cu opt necunoscute: $\hat{\mathbf{u}}_1$ (trei componente), $\hat{\mathbf{v}}_1$ (trei componente), $\hat{\varepsilon}_1$ și $\hat{p}_1^F$. Pentru existența unei soluții nebanale este necesar ca determinantul coeficienților acestor ecuații să fie nul, rezultînd o ecuație algebrică pentru s ca funcție de $\mathbf{k}$. Rădăcinile acestei ecuații indică evoluția perturbațiilor.

Dezvoltarea determinantului unei matrici de 8×8 coeficienți este destul de complicată, însă, se poate arăta, cu metoda utilizată de Chappelear [8,12], că numai două rădăcini corespund undelor de compresiune cu amplitudine finită, $\hat{\varepsilon}_1$, iar pentru celelalte $\hat{\varepsilon}_1=0$. Fiind interesați, în mod special, de evoluția perturbațiilor care ar genera bule, atenția este îndreptată, cu precădere, către undele de compresiune cu amplitudine finită [8].

Determinarea rădăcinilor ecuației caracteristice care corespund undelor de compresiune cu amplitudine finită

Eliminarea perturbațiilor vitezelor, $\mathbf{u}_1$ și $\mathbf{v}_1$, din ecuațiile (13)–(15) conduce la o ecuație diferențială liniară, cu derivate parțiale, pentru perturbația ε_1. Rădăcinile ecuației caracteristice dau informațiile necesare studierii evoluției perturbațiilor.

Obținerea ecuației diferențiale, liniare, cu derivate parțiale pentru perturbația ε_1 se realizează efectuînd divergența ecuației (15) și înlocuind $(\nabla \cdot \mathbf{u}_1)$ și $(\nabla \cdot \mathbf{v}_1)$ cu expresiile lor scoase din ecuațiile (13) și, respectiv, (14) [6–9]. Împărțirea cu $\Delta\rho$ și gruparea termenilor după ordinul derivatelor parțiale în raport cu timpul, conduce la ecuația:

$$\left[1+\frac{1}{\varepsilon_0}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}\frac{\partial^2\varepsilon_1}{\partial t^2}\right]+\left\{(1-\varepsilon_0)\left[-\frac{1}{\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{u,0}+\right.\right.$$

$$+\left.\frac{1}{1-\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{v,0}\right]g-\frac{1}{1-\varepsilon_0}\left(\lambda_0^S+\frac{4}{3}\mu_0^S\right)\frac{1}{\Delta\rho}\nabla^2+$$

$$\left.+2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}u_0\frac{\partial}{\partial x}\right\}\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial t}+$$

$$+\left\{-\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\frac{1}{\Delta\rho}\nabla^2+\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}u_0^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\right.$$

$$\left.+(1-\varepsilon_0)g\left[(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}-\frac{1}{\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{u,0}u_{,}\right]\frac{\partial}{\partial x}\right\}\varepsilon_1=0, \qquad (25)$$

în care $(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}$ este mărimea vectorului $(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}$, cu acțiune numai după axa verticală:

$$(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}=\mathbf{i}\,(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}$$

Ecuația (25) se poate scrie sub formă mai condensată:

$$a_0\frac{\partial^2\varepsilon_1}{\partial t^2}+\left(a_1^*-a_2^*\nabla^2+a_3^*\frac{\partial}{\partial x}\right)\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial t}+\left(-a_{4,1}^*\nabla^2+\right.$$

$$\left.+a_{4,2}^*\frac{\partial^2}{\partial x^2}+a_5^*\frac{\partial}{\partial x}\right)\varepsilon_1=0 \qquad (26)$$

în care:

$$a_0=1+\frac{1}{\varepsilon_0}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho} \qquad (27.\ a)$$

$$a_1^*=(1-\varepsilon_0)\left[-\frac{1}{\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{u,0}+\frac{1}{1-\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{v,0}\right]g \qquad (27.\ b)$$

$$a_2^*=\frac{1}{1-\varepsilon_0}\left(\lambda_0^S+\frac{4}{3}\mu_0^S\right)\frac{1}{\Delta\rho} \qquad (27.\ c)$$

$$a_3^*=2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}u_{s,0} \qquad (27.\ d)$$

$$a_{4,1}^*=\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\frac{1}{\Delta\rho} \qquad (27.\ e)$$

$$a_{4,2}^*=\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}u_{s,0}^2 \qquad (27.\ f)$$

$$a_5^*=(1-\varepsilon_0)\left[(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}-\frac{1}{\varepsilon_0^2}(\Delta^S)'_{u,0}u_{s,0}\right]g \qquad (27.\ g)$$

Căutînd soluții de forma indicată în ecuația (21), se obține, pentru ecuația (26), următoarea ecuație caracteristică:

$$a_0 s^2+\left(a_1^*+a_2^*|\mathbf{k}|^2+ia_3^*k_x\right)s+\left(a_{4,1}^*|\mathbf{k}|^2-a_{4,2}^*k_x^2+\right.$$

$$\left.+ia_5^*k_x\right)=0 \qquad (28)$$

cu rădăcinile:

$$s_{1,2}=\frac{1}{2a_0}\left[-a_1^*-a_2^*|\mathbf{k}|^2-ia_3^*k_x\pm\right.$$

$$\left.\pm\sqrt{\left(a_1^*+a_2^*|\mathbf{k}|^2+ia_3^*k_x\right)^2-4a_0\left(a_{4,1}^*|\mathbf{k}|^2-a_{4,2}^*k_x^2+ia_5^*k_x\right)}\right] \qquad (29)$$

Folosirea timpului adimensional,

$$T=t\,(g/u_{s,0}), \qquad (30)$$

și a spațiului adimensional,

$$\mathbf{X}=\mathbf{x}\left(g/u_{s,0}^2\right), \qquad (31)$$

duce la obținerea unei forme adimensionale pentru ecuația (28):

$$a_0 S^2+\left(a_1+a_2|\mathbf{K}|^2+ia_3K_x\right)S+$$

$$+\left(a_{4,1}|\mathbf{K}|^2-a_{4,2}K_x^2+ia_5K_x\right)=0 \qquad (32)$$

cu rădăcinile:

$$S_{1,2}=\frac{1}{2a_0}\left[-a_1-a_2|\mathbf{K}|^2-ia_3K_x\pm\right.$$

$$\left.\pm\sqrt{\left(a_1+a_2|\mathbf{K}|^2+ia_3K_x\right)^2-4a_0\left(a_{4,1}|\mathbf{K}|^2-a_{4,2}K_x^2+ia_5K_x\right)}\right] \qquad (33)$$

în care:

$$S=s\left(u_{s,0}/g\right) \qquad (34)$$

$$\mathbf{K}=\mathbf{k}\left(u_{s,0}^2/g\right) \qquad (35)$$

$$a_1=a_1^*\frac{u_{s,0}}{g}=(1-\varepsilon_0)\left[-\frac{1}{\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{u,0}+\frac{1}{1-\varepsilon_0}(\Delta^S)'_{v,0}\right]u_{s,0} \qquad (36b)$$

$$a_2=a_2^*\frac{g}{u_{s,0}^3}=\frac{1}{1-\varepsilon_0}\left(\lambda_0^S+\frac{4}{3}\mu_0^S\right)\frac{g}{u_{s,0}^3\Delta\rho} \qquad (36c)$$

$$a_3=a_3^*\frac{1}{u_{s,0}}=2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho} \qquad (36d)$$

$$a_{4,1}=a_{4,1}^*\frac{1}{u_{s,0}}=\frac{1}{1-\varepsilon_0}\chi_0^S\frac{1}{u_{s,0}^2\Delta\rho} \qquad (36e)$$

$$a_{4,2}=a_{4,2}^*\frac{1}{u_{s,0}^2}=\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho} \qquad (36f)$$

$$a_5=a_5^*\frac{1}{g}=(1-\varepsilon_0)\left[(\Delta^S)'_{\varepsilon,0}-\frac{1}{\varepsilon_0^2}(\Delta^S)'_{u,0}u_{s,0}\right] \qquad (36g)$$

Semnul rădăcinilor ecuației caracteristice permite să se aprecieze evoluția perturbațiilor arătînd dacă starea de mișcare staționară corespunzătoare fluidizării omogene este sau nu, stabilă la mici perturbații. Este, însă, dificil de făcut această apreciere, deoarece ecuațiile constitutive propuse nu dau evaluări precise pentru toți termenii introduși formal în ecuațiile de mișcare și rezultatele pot fi neconcludente. Se consideră că este mai util să se cerceteze, fără rezolvarea efectivă a ecuației caracteristice, condițiile în care fluidizarea omogenă este stabilă la mici perturbații și dacă există posibilități reale ca acestea să fie îndeplinite.

Condiții necesare pentru existența fluidizării omogene stabilă la mici perturbații în fracția de goluri

În analiza stabilității sînt implicate numai părțile reale ale rădăcinilor ecuației caracteristice, semnul negativ pentru ambele rădăcini indicînd stabilitate la micile perturbații introduse. Condițiile în care fluidizarea omogenă este stabilă

la mici perturbații, de forma (21), sînt determinate de necesitatea ca ambele rădăcini să aibă părți reale negative [9] și se pot exprima sub forma următoarelor inegalități:

$$a_1 + a_2 \mid \mathbf{K} \mid^2 > 0 \tag{37}$$

$$\left(a_1 + a_2 \mid \mathbf{K} \mid^2\right)^2 + a_3^2 K_x^2 + 4a_0\left(a_{4,1} \mid \mathbf{K} \mid^2 - a_{4,2} K_x^2\right) > 0 \tag{38}$$

$$\left(a_1 + a_2 \mid \mathbf{K} \mid^2\right)^2\left(a_{4,1} \mid \mathbf{K} \mid^2 - a_{4,2} K_x^2\right) + \\ + \left(a_1 + a_2 \mid \mathbf{K} \mid^2\right) a_3 a_5 K_x^2 - a_0 a_5^2 K_x^2 > 0 \tag{39}$$

Pentru sisteme cu simetrie cilindrică față de axa verticală, inegalitățile (35)—(37) devin:

$$a_2 K_x^2 + a_1 + a_2 K_r^2 > 0 \tag{40}$$

$$a_2^2 K_x^4 + \left(2 a_1 a_2 + 4 a_0 a_4 + a_3^2\right) K_x^2 + a_1^0 + \\ + \left(2 a_2^2 K_x^2 + a_2^2 K_r^2 + 2 a_1 a_2 + 4 a_0 a_{4,1}\right) K_r^2 > 0 \tag{41}$$

$$a_2^2 a_4 K_x^6 + a_2\left(2 a_1 a_4 + a_3 a_5\right) K_x^4 + \left(a_1^2 a_4 + a_1 a_3 a_5 - \right. \\ \left. - a_0 a_5^2\right) K_x^2 + \left\{a_2^2\left(2 a_1 + a_{4,1}\right) K_x^4 + a_2^2\left(a_4 + 2 a_{4,1}\right) K_x^2 K_r^2 + \right. \\ + a_2^2 a_{4,1} K_r^4 + \left[2 a_1 a_2\left(a_4 + a_{4,1}\right) + a_2 a_3 a_5\right] K_r^2 + \\ \left. + 2 a_1 a_2 a_{4,1} K_r^2 + a_1^2 a_{4,1}\right\} K_r^2 > 0 \tag{42}$$

în care:

$$a_4 = a_{4,1} - a_{4,2}; \tag{43}$$

$$K_r^2 = K_y^2 + K_z^2, \tag{44}$$

astfel încît:

$$\mid \mathbf{K} \mid^2 = K_x^2 + K_r^2 \tag{45}$$

Înainte de a cerceta satisfacerea inegalităților (40)—(42), este necesar să se aprecieze semnul mărimilor de tip „a". Din ecuațiile de definire a acestora, se observă că mărimile a_0, a_2, a_3, $a_{4,1}$ și $a_{4,2}$ sînt pozitive. Rămîn în discuție numai mărimile a_1, și a_5, pentru care este necesar să se introducă ecuația constitutivă, F, determinată de rezistența de înaintare, componentă a forței totale de interacțiune a fazelor. Folosind o ecuație constitutivă de tipul celei propuse de Anderson și Jackson [3,8]:

$$\mathbf{F} = \frac{g \Delta\rho}{u_T} \varepsilon (1 - \varepsilon) \frac{\mathbf{u} - \mathbf{v}}{\varepsilon^{N-1}}, \tag{46}$$

mărimea Δ^S capătă forma concretă:

$$\Delta^S = \mathbf{i} - \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^{N-1} \frac{\mathbf{u} - \mathbf{v}}{u_0}, \tag{47}$$

care permite calculul mărimilor a_1 și a_5:

$$a_1 = 1; \tag{48}$$

$$a_5 = \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} N. \tag{49}$$

N reprezintă coeficientul de expandare din ecuația propusă de Richardson și Zaki [13,14] pentru descrierea expandării straturilor particulate, iar u_T, viteza de sedimentare a unei particule în mediu infinit.

Fiind interesați de propagarea perturbațiilor fracției de goluri în direcția verticală, se va discuta satisfacerea inegalităților (40)—(42) în raport cu componenta K_x.

Componenta K_r, fiind conținută de inegalitățile (40)—(42) la puteri pare și numai de termeni cu coeficienți pozitivi, are o acțiune stabilizantă. Acest fapt este confirmat de rezultatele publicate de Anderson și Jackson, referitoare la proprietățile de propagare a undelor de compresiune [15].

În continuare, inegalitățile (40)—(42) vor fi discutate în situația defavorabilă stabilității fluidizării omogene, și anume, considerînd componenta K_r nulă:

$$a_2 K_x^2 + a_1 > 0 \tag{50}$$

$$a_2^2 K_x^4 + \left(2 a_1 a_2 + 4 a_0 a_4 + a_3^2\right) K_x^2 + a_1^2 > 0 \tag{51}$$

$$a_2^2 a_4 K_x^4 + a_2\left(2 a_1 a_4 + a_3 a_5\right) K_x^2 + \\ + a_1^2 a_4 + a_1 a_3 a_5 - a_0 a_5^2 > 0 \tag{52}$$

Inegalitatea (50) este, evident, satisfăcută, iar îndeplinirea inegalității (52), pentru orice valoare a lui K_x^2, impune ca:

$$a_4 \geqslant 0, \tag{53}$$

inegalitate a cărei îndeplinire asigură și satisfacerea inegalității (51).

În condițiile îndeplinirii inegalității (53), rămîne în discuție numai inegalitatea (52). O analiză amănunțită a condițiilor în care această inegalitate este satisfăcută duce la înlocuirea cu următoarea inegalitate:

$$a_4 + a_3\left(\frac{a_5}{a_1}\right) - a_0\left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 > 0, \tag{54}$$

care poate servi, în final, împreună cu inegalitatea (53) la aprecierea stabilității omogene.

Inegalitatea (54) se poate scrie sub formă similară inegalității (53):

$$a_4 > a_0\left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 - a_3\left(\frac{a_5}{a_1}\right) \tag{54'}$$

Introducînd în membrul drept mărimile „a" sub formă explicită:

$$a_0\left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 - a_3\left(\frac{a_5}{a_1}\right) = \\ = \frac{(1 - \varepsilon_0)^2}{\varepsilon_0^2}\left[N + (N - 2)\frac{1}{\varepsilon_0}\left(1 + \frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho_f}{\Delta\rho}\right] N, \tag{55}$$

se observă că inegalitatea (53) este o condiție mai slabă decît inegalitatea (54), deoarece expresia (55) este totdeauna pozitivă, exponentul N fiind cuprins între 2,4 și 4,65.

În concluzie, se poate spune că semnul expresiei din partea stîngă a inegalității (54) permite să se facă distincția între fluidizarea omogenă și fluidizarea neomogenă. Semnul pozitiv indică stări staționare stabile corespunzătoare fluidizării omogene.

Evaluarea modulului de elasticitate la compresiune al fazei solide

Cercetînd ecuațiile de definiție a mărimilor de tip „a", se observă că se pot împărți în 3 categorii:

— a_0, a_3 și $a_{4,2}$, pentru calculul cărora sînt necesare: densitățile celor două faze, fracția de goluri și coeficientul masei virtuale;

— a_1 și a_5, determinate de fracția de goluri și ecuația constitutivă pentru forța de rezistență la înaintare, în care intră proprietățile materialelor constituente (densitatea și viscozitatea fluidului; densitatea și diametrul particulelor solide, eventual factorul de formă);

— a_2 și $a_{4,1}$, în ale căror ecuații de definiție intră diferența între densitățile fazelor, fracția de goluri, viteza superficială a fluidului, cum și parametrii reologici ai fazei solide: coeficienți de viscozitate, în a_2, și modulul de elasticitate la compresiune, în $a_{4,1}$.

Primele două categorii de mărimi se pot evalua cu precizie mult mai mare decît mărimile din ultima categorie, principalele dificultăți întîlnindu-se la evaluarea modulului de elasticitate la compresiune al fazei solide, χ_0^S.

Avînd în vedere rolul esențial al modulului χ_0^S prin intermediul mărimii a_4, în analiza stabilității fluidizării omogene, inegalitatea (54) se poate folosi pentru evaluări ale modulului χ_0^S:

$$\chi_0^S > \left[a_0 \left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 - a_3 \left(\frac{a_5}{a_1}\right) + a_{4,2}\right] (1 - \varepsilon_0)\, u_{s,0}^2\, \Delta\rho \qquad (56)$$

Partea dreaptă a inegalității (56) poate fi considerată ca o valoare limită (minimă) a modulului χ_0^S în straturile fluidizate omogene:

$$\chi_{0,\,\mathrm{lim}}^S = \left[a_0 \left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 - a_3 \left(\frac{a_5}{a_1}\right) + a_{4,2}\right] (1 - \varepsilon_0)\, u_{s,0}^2\, \Delta\rho \qquad (57)$$

În diagrama din figura 1 s-a reprezentat ecuația (57) pentru sisteme fluidizate în care Harrison și Davidson [16] au observat structuri omogene. Se menționează că rezultatele prezentate de Harrison și Davidson au fost utilizate mai tîrziu de Verloop și Heertjes [17] pentru verificarea unui criteriu de diferențiere a structurilor omogene de cele neomogene. Proprietățile materialelor constituente ale straturilor fluidizate luate în considerație sînt trecute în tabelul 1. Punctele de pe diagramă indică că

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR CONSTITUENTE ALE STRATURILOR FLUIDIZATE PENTRU CARE S-AU CALCULAT VALORILE LIMITĂ ALE MODULULUI DE ELASTICITATE, $\chi_{0,\mathrm{lim}}^S$.

Nr. crt.	Densitatea particulelor ρ_s, g/cm³	Diametrul particulelor d, cm	Densitatea fluidului ρ_f, g/cm³	Viscozitatea fluidului μ_f, g/cm.s
1	1,50	0,0600	0,780	0,020
2	11,32	0,0770	0,190	0,363
3	2,90	0,0775	0,780	0,020
4	11,32	0,0770	1,170	0,166
5	7,43	0,0770	0,780	0,020
6	11,32	0,0770	1,110	0,036
7	11,32	0,0770	0,780	0,020
8	11,32	0,0770	1,000	0,010

pentru valoarea fracției de goluri din abscisă s-au observat structuri omogene stabile.

Verloop și Heertjes [17] dau o evaluare a modulului de elasticitate al unui sistem fluidizat, folosind relația obținută de Rowe [18, 19] între forța de rezistență la înaintare și distanța între particule. Ei raportează, pentru cea mai mare parte a sistemelor fluidizate, valori ale modulului de elasticitate de $10^2 - 10^5$ N/m², valori considerate de același ordin de mărime cu valorile modulului de elasticitate pentru cauciuc și geluri (10^5N/m² și respectiv, 10^3N/m²).

Din figura 1, se observă că valorile obținute pentru $\chi_{0,\,\mathrm{lim}}^S$, cît și cele care ar corespunde modulului de elasticitate al sistemului fluidizat omogen, sînt în general, inferioare celor estimate de Verloop și Heertjes.

Concluzii

Pornind de la ecuații fundamentale pentru descrierea mișcării fazelor (considerate continue) într-un strat fluidizat și folosind ecuații constitutive specifice stărilor de mișcare cu variații mici de la fluidizarea omogenă, se ajunge la un criteriu cantitativ pentru aprecierea stabilității fluidizării omogene, dacă se cunosc:

— proprietățile materialelor constituente;
— stadiul de fluidizare;
— modulul de elasticitate al fazei solide.

Coeficienții de viscozitate ai fazei solide nu au nici un rol în analiza stabilității fluidizării omogene.

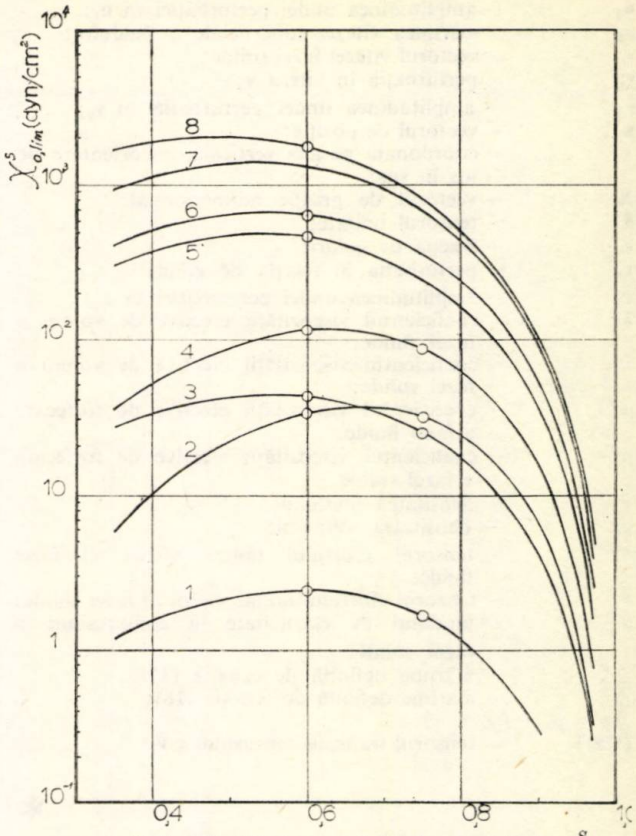


Fig. 1. Valori limită ale modulului de elasticitate χ_0^S.

Dacă modulul de elasticitate al fazei solide nu este cunoscut, se poate determina valoarea minimă pe care acesta poate să o aibă în straturile fluidizate omogen.

Notații

a_0 — mărime definită de ecuația (27.a);
$a_1, a_2, a_3, a_{4,1}, a_{4,2}, a_5$ — mărimi definite de ecuațiile $(36 \cdot b - 36 \cdot g)$;
$a_1^*, a_2^*, a_3^*, a_{4,1}^*, a_{4,2}^*, a_5^*$ — mărimi definite de ecuațiile $(27 \cdot b - 27 \cdot g)$;
a_4 — mărime definită de ecuația (43);
C — coeficientul masei virtuale;
$\mathbf{F}$ — componentă a forței totale de interacțiune a fazelor, determinată de rezistența la înaintare, raportată la unitatea de volum a sistemului;
g — mărimea accelerației gravitaționale;
$\mathbf{i}$ — versorul axei x;
$\mathbf{k}$ — vectorul numărului de undă al perturbației;
k_x — componentă carteziană a vectorului k, asociată axei x;
$\mathbf{K}$ — vectorul numărului de undă, adimensional, al perturbației;
K_x, K_y, K_z — componentele carteziene ale vectorului $\mathbf{K}$;
K_r — componenta radială (în coordonate polare ale vectorului $\mathbf{K}$);
N — exponent în ecuația Richardson — Zaki pentru descrierea expansiunii straturilor fluidizate particulate;
p — presiunea sistemului;
p^F — presiunea (parțială) a fazei fluide;
p_1^F — perturbația în presiunea fazei fluide;
$\hat{P}_1^F$ — amplitudinea undei perturbației în p_1^F;
s — exponentul dependenței de timp a perturbației;
S — exponentul adimensional al dependenței de timp a perturbațiilor, ecuația (34);
t — timpul;
T — timpul adimensional, ecuația (30);
$\mathbf{u}$ — vectorul vitezei fazei fluide;
$\mathbf{u}_1$ — perturbația în viteza $\mathbf{u}$;

$\hat{\mathbf{u}}_1$ — amplitudinea undei perturbației în $\mathbf{u}_1$;
u_s — mărimea vitezei superficiale a fluidului;
$\mathbf{v}$ — vectorul vitezei fazei solide;
$\mathbf{v}_1$ — perturbația în viteza $\mathbf{v}$;
$\hat{\mathbf{v}}_1$ — amplitudinea undei perturbației în $\mathbf{v}_1$;
$\mathbf{x}$ — vectorul de poziție;
x — coordonata pe axa verticală, cu orientare de jos în sus;
$\mathbf{X}$ — vectorul de poziție adimensional;
δ — tensorul unitate;
ε — fracția de goluri;
ε_1 — perturbația în fracția de goluri;
$\hat{\varepsilon}_1$ — amplitudinea undei perturbației în ε_1;
λ^F — coeficientul viscozității efective de volum a fazei fluide;
λ^S — coeficientul viscozității efective de volum a fazei solide;
μ^F — coeficientul viscozității efective de forfecare a fazei fluide;
μ^S — coeficientul viscozității efective de forfecare a fazei solide;
ρ_f — densitatea fluidului;
ρ_s — densitatea solidului;
τ^F — tensorul efortului unitar vîscos al fazei fluide;
τ^S — tensorul efortului unitar vîscos al fazei solide;
χ_0^S — modulul de elasticitate la compresiune a fazei solide;
Δ^F — mărime definită de ecuația (17);
Δ^S — mărime definită de ecuația (18);
$\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$;
$(\nabla\mathbf{v})^T$ — tensorul transpus tensorului $\nabla\mathbf{v}$.

Indici

o — arată evaluări în condițiile fluidizării omogene;
ε, $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$, — indică variabila în raport cu care s-a efectuat derivarea.

Bibliografie

1. Filipescu-Țeculescu, M., Bratu, Em., Rev. Chim., **27**, nr. 7 1976, p. 591.
2. Filipescu-Țeculescu, M., Rev. Chim., **27**, nr. 11 1976, p. 955.
3. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **6**, 1967, p. 527.
4. Jackson, R., Fluidization (editori Davidson, J. F., Harrison, D.), Academic Press, 1971, cap. 3.
5. Jackson, R., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **66**, 1970, p. 3.
6. Jackson, R., Trans. Inst. Chem. Engrs., **41**, 1963, p. 13.
7. Pigford, R. L., Baron, T., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 81.
8. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 1968, p. 12.
9. Filipescu-Țeculescu, M., Rev. de Chim., **25**, nr. 6, 1974, p. 488.
10. Lin, C. C., The Theory of Hydrodynamic Stability, Cambridge University Press, 1955.
11. Landau, L., Lifchitz, E., Mécanique des Fluides, Editions Mir, Moscova, 1971.
12. Chappelear, J. E., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **5**, 1966, p. 576.
13. Richardson, J. F., Zaki, W. N., Trans. Inst. Chem. Engrs, **32**, 1954, p. 35.
14. Godard, K., Richardson, J. F., Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 363.
15. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, 1969, p. 137.
16. Harrison, D., Davidson, J. F., Trans. Chem. Engrs, **39**, 1961, p. 202.
17. Verloop, J., Heertjes., P. M., Chem. Engng. Sci, **25**, 1970, p. 825.
18. Rowe, P. N., Henwood, G. A., Trans. Inst. Chem. Engrs., **39**, 1961, p. 43.
19. Rowe, P. N., Trans. Inst. Chem. Engrs., **39**, 1961, p. 175.

* * *

brevet

PROCEDEU DE POLIMERIZARE ÎN SUSPENSIE A STIRENULUI

BREVET R.S.R. NR. 60488

Invenția se referă la un procedeu de polimerizare în suspensie a stirenului singur sau în amestec cu cauciuc polibutadienic, în prezența hidroxiapatitei ca stabilizator de suspensie. Hidroxiapatita se formează „in situ", în prezența monomerilor, în timpul reacției de polimerizare, din clorură de calciu și fosfat trisodic, în prezență de substanțe tensioactive anionice, polimerizarea realizîndu-se cu o creștere progresivă a temperaturii între 90...135°C.

Prin acest procedeu se obțin polimeri cu transparență superioară, iar perlele de polimeri au dimensiuni optime.

Dosar nr.: 71 165
Data înregistrării: 07.06.1972
Data publicării: 30.04.1976
Int. cl.: C 08 F 1/11
C.: 39 c, 25/01

Autori:
Ing. Iosif Sirchis
Ing. Antoaneta Anton,
Adela Crețu
Ing. Teodor Crișan,
Janeta Cucu
Ing. Ovidiu Dicoi
Chim. Cornelia Grigoriu
Chim. Hobincă Vasile
Chim. Gheorghe Mancaș
Ing. Ion Pecie

Titular:
Combinatul petrochimic „Borzești

LEONARD BADEA
CORNEL CRAIU
ADRIAN CUTCUTACHE

Utilizarea unor diviziuni arbitrare ale procesului în modelarea bilanțurilor de materiale și energie ale sistemelor complexe

D.C. 66.012.37.001.57

The stage of a complex system is usually a real division of the process corresponding to an independent operation.
In order to have a solution of the model and more accurate results, the utilization of certain arbitrary divisions of process is suggested, exemplifying the respective advantages.

Stadiul unui sistem complex este de obicei o diviziune reală a procesului care corespunde unei funcționări independente.

În cazul modelării bilanțurilor de materiale sau energie ale sistemelor complexe acest înțeles al stadiului prezintă avantajul că este în concordanță cu posibilitățile obișnuite de obținere a datelor tehnice necesare elaborării modelelor respective și cu scopul urmărit prin interpretarea rezultatelor. El prezintă însă uneori dezavantajul că soluția modelului are o precizie necorespunzătoare sau modelul nu are soluție.

Pentru rezolvarea modelului și/sau obținerea unor rezultate mai exacte se folosesc și diviziuni arbitrare ale procesului sub formă de stadii suplimentare sau diviziuni ale stadiului (substadii).

Este cunoscută utilizarea unor diviziuni arbitrare ale procesului denumite „blocuri de convergență" și „blocuri de control" sau a unor diviziuni ale stadiului denumite „faze" în modelarea bilanțului de materiale al unui sistem complex [1].

Scopul acestei lucrări este prezentarea cîtorva dintre cele mai frecvente utilizări ale diviziunilor arbitrare ale procesului în modelarea bilanțului de materiale sau energie al unui sistem complex, cu exemplificarea avantajelor respective.

Utilizarea diviziunilor arbitrare ale procesului în modelarea bilanțului de materiale este indicată pentru procesele care cuprind operații de transformare și/sau separare alimentate cu amestecuri de componenți. În aceste cazuri se consideră că stadiul sistemului respectiv este format dintr-un număr de „substadii" egal cu numărul de componenți ai amestecului de alimentare [2, 3] sau se reprezintă operația de transformare printr-un număr de stadii de transformare egal cu numărul de componenți care se transformă și printr-un stadiu de separare a componenților care nu se transformă [4].

Față de utilizarea stadiilor „întregi" utilizarea substadiilor prezintă avantajul obținerii unor rezultate mai exacte.

Pentru exemplificare se consideră un stadiu de transformare oarecare j al unui sistem complex (fig. 1).

Stadiul j este alimentat cu amestecul de componenți A și I. În stadiu are loc reacția chimică $A \rightarrow B$, rezultînd un amestec de componenți A (netransformat), B și I (netransformat).

În mod obișnuit cantitățile de componenți care rezultă din stadiu (fig. 1 I) se calculează cu ajutorul ecuațiilor:

$$g_{A(jO)} = c_{A(jO)} \sum_i g_{i(j)} \qquad (1.1\ \text{I})$$

$$g_{B(jO)} = c_{B(jO)} \sum_i g_{i(j)} \qquad (1.2\ \text{I})$$

$$g_{I(jO)} = c_{I(jO)} \sum_i g_{i(j)} \qquad (1.3\ \text{I})$$

$\sum_i g_{i(j)} = g_{A(Oj)} + g_{I(Oj)}$ este cantitatea totală a componenților care alimentează stadiul j;

$c_{A(jO)}$, $c_{B(jO)}$, $c_{I(jO)}$ — fracția de transformare a amestecului de componenți care alimentează stadiul j în component A, respectiv B și I care rezultă din stadiu.

Considerînd că stadiul j este divizat în substadiile ja și jb, corespunzător componenților A și I (fig. 1 II) cantitățile de componenți care rezultă din stadiu se calculează cu ecuațiile:

$$g_{A(jaO)} = c^{+}_{A(jaO)}\, g_{A(ja)} \qquad (1.1\ \text{II})$$

$$g_{B(jaO)} = c^{+}_{B(jaO)}\, g_{A(ja)} \qquad (1.2\ \text{II})$$

$$g_{I(jbO)} = c^{+}_{I(jbO)}\, g_{I(jb)} \qquad (1.3\ \text{II})$$

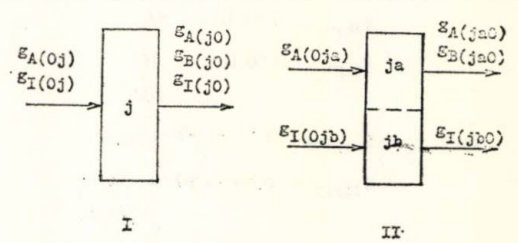


Fig. 1. Stadiu oarecare de transformare a unui sistem complex:
j — stadiu; ja, jb — substadiu.

$g_{A(ja)} = g_{A(Oja)}$, $g_{I(jb)} = g_{I(Ojb)}$ este cantitatea de component *A*, respectiv *I* care alimentează substadiul *ja*, respectiv *jb*.

$c^{+}_{A(jaO)}$, $c^{+}_{B(jaO)}$, $c^{+}_{I(jbO)}$ — fracția de transformare a componentului *A* care alimentează substadiul *ja* în component *A*, respectiv *B* care rezultă din acest substadiu, respectiv a componentului *I* care alimentează substadiul *jb* în component *I* care rezultă din acest substadiu.

Dacă de exemplu:

$$g_{A(Oj)} = g_{A(Oja)} = 90$$

$$g_{I(Oj)} = g_{I(Ojb)} = \frac{10}{100}$$

$$g_{A(jO)} = g_{A(jaO)} = 36$$

$$g_{B(jO)} = g_{B(jaO)} = 54$$

$$g_{I(jO)} = g_{I(jbO)} = \frac{10}{100}$$

în conformitate cu ecuațiile (1.1 I) — (1.3 I), respectiv (1.1 II) — (1.3 II), rezultă:

$$c_{A(jO)} = \frac{36}{100} = 0{,}36$$

$$c_{B(jO)} = \frac{54}{100} = 0{,}54$$

$$c_{I(jO)} = \frac{10}{100} = \frac{0{,}10}{1{,}00}$$

$$c^{+}_{A(jaO)} = \frac{36}{90} = 0{,}40$$

$$c^{+}_{B(jaO)} = \frac{54}{90} = \frac{0{,}60}{1{,}00}$$

$$c^{+}_{I(bjO)} = \frac{10}{10} = 1{,}00$$

La o variație a cantității de component *A* în amestecul de alimentare cu +1% și scăderea corespunzătoare a cantității de component *I*, se obține:

$$g_{A(Oj)} = g_{A(Oja)} = 90{,}9$$

$$g_{I(Oj)} = g_{I(Ojb)} = \frac{9{,}1}{100{,}0}$$

Conform ecuațiilor (1.1 I) — (1.3 I), respectiv (1.1 II) — (1.3 II), rezultă:

$$g_{A(jO)} = 0{,}36.100 = 36$$

$$g_{B(jO)} = 0{,}54.100 = 54$$

$$g_{I(jO)} = 0{,}10.100 = \frac{10}{100}$$

$$g_{A(jaO)} = 0{,}40.90{,}90 = 36{,}36$$

$$g_{B(jaO)} = 0{,}60.90{,}90 = \frac{54{,}54}{90{,}90}$$

$$g_{I(jbO)} = 1{,}00.9{,}10 = 9{,}10$$

Erorile valorilor cantităților de component care rezultă din stadiul *j* calculate cu ecuațiile (1.1I) — (1.3 I) față de valorile respective calculate cu ecuațiile (1.1 II) — (1.3 II) sînt:

$$d_A = \frac{g_{A(jO)}}{g_{A(jaO)}} 100 - 100 = \frac{36}{36{,}36} 100 - 100 = -0{,}99\%$$

$$d_B = \frac{g_{B(jO)}}{g_{B(jaO)}} 100 - 100 = \frac{54}{54{,}54} 100 - 100 = -0{,}99\%$$

$$d_I = \frac{g_{I(jO)}}{g_{I(jbO)}} 100 - 100 = \frac{10}{9{,}10} 100 - 100 = +9{,}89\%$$

Se constată că în varianta de calcul „fără substadii" valorile cantităților de component care rezultă din stadiul *j* au erori importante la variații mici ale compoziției amestecului de alimentare.

În mod similar se justifică și utilizarea unor diviziuni arbitrare ale procesului sub formă de stadii la procesele care cuprind operații de transformare alimentate cu amestecuri de componenți și utilizarea substadiilor la procesele de separare ale amestecurilor de componenți.

Utilizarea diviziunilor arbitrare ale procesului în modelarea bilanțurilor de energie este indicată pentru procesele care nu cuprind elemente de distribuție a fluxurilor de materiale purtătoare de energie. Lipsa acestor elemente duce la modele matematice constituite din sisteme de ecuații nedeterminate. Utilizarea unor „stadii suplimentare" (arbitrare) de distribuție a fluxurilor de materiale purtătoare de energie, fără modificări de stare sau energetice, contribuie la înlăturarea nedeterminării sistemelor de ecuații respective.

Pentru exemplificare se consideră sistemul format din stadiile termice 1, 2, 3 (fig. 2 I).

Stadiul 1 este alimentat cu o cantitate de condensat $q^{(c)}_{(01)}$, la parametrii (presiune și temperatură) impuși. Această cantitate se transformă în vapori în stadiul 1 datorită cantității de căldură $Q_{(1)}$ furnizată de proces.

În stadiile 2 și 3 se obțin cantitățile de căldură $Q_{(2)}$ și $Q_{(3)}$ prin condensarea vaporilor. Din aceste stadii rezultă cantitățile de condensat $q^{(c)}_{(20)}$ și $q^{(c)}_{(30)}$.

Energia termică necesară în stadiile 2 și 3 se preia din stadiul 1 prin cantitățile de vapori $q^{(v)}_{(12)}$ și $q^{(v)}_{(13)}$.

Din stadiul 1 poate rezulta o cantitate suplimentară de vapori $q^{(v)}_{(10)}$ care este evacuată în exteriorul sistemului.

Stadiile 2 și 3 pot fi alimentate și cu cantitățile de vapori provenite din exterior $q^{(v)}_{(02)}$ și $q^{(v)}_{(03)}$.

Parametrii vaporilor care rezultă din stadiul 1 și alimentează stadiile 1 și 3, vaporilor care rezultă din stadiul 1 și sînt evacuați în exterior și vaporilor care provin din exterior și alimentează stadiile 2 și 3 sînt identici.

Pentru modelarea matematică a bilanțului de energie termică al sistemului sînt necesare două ecuații pentru fiecare stadiu [5, 6] și anume o ecuație de bilanț de materiale

$$\sum_{j'} q^{(s)}_{(j'j)} - \sum_{j''} q^{(s)}_{(jj'')} = 0$$

$$j, j', j'' = 1, 2, \ldots \quad j' \neq j \quad j'' \neq j \quad s = c, v \qquad (2.1)$$

și o ecuație de bilanț de energie termică

$$\sum_{j'} h^{(s)}_{(j')}\, q^{(s)}_{(j'j)} - \sum_{j''} h^{(s)}_{(j)}\, q^{(s)}_{(jj'')} = Q_{(j)}\, k_{(j)}$$

$$j, j', j'' = 1, 2, \ldots \quad j' \neq j \quad j'' \neq j \quad s = c, v \qquad (2.2)$$

$q^{(s)}_{(j'j)}$, $q^{(s)}_{(jj'')}$ este cantitatea de material cu starea de agregare s care rezultă din stadiul j' și alimentează stadiul j, respectiv care rezultă din stadiul j și alimentează stadiul j'';

$h^{(s)}_{(j')}$, $h^{(s)}_{(j)}$ — entalpia unității cantității de material care rezultă din stadiul j', respectiv j și are starea de agregare s;

$Q_{(j)}$ — cantitatea de energie termică primită din procesul tehnologic sau cedată acestuia în stadiul j;

$k_{(j)}$ — randamentul termic al stadiului j.

Indicele c se referă la condensat și indicele v la vapori.

Aplicînd ecuațiile (2.1), (2.2) la sistemul descris (fig. 2 I), se obține:

$$q^{(c)}_{(01)} = q^{(v)}_{(10)} + q^{(v)}_{(12)} + q^{(v)}_{(13)} \qquad (3.1)$$

$$- h^{(c)}_{(0)}\, q^{(c)}_{(01)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(c)}_{(10)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(12)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(13)} = Q_{(1)}\, k_{(j)} \qquad (3.2)$$

$$q^{(v)}_{(12)} + q^{(v)}_{(02)} = q^{(c)}_{(20)} \qquad (3.3)$$

$$h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(12)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(02)} - h^{(c)}_{(2)}\, q^{(c)}_{(20)} = Q_{(2)}\, k_{(2)} \qquad (3.4)$$

$$q^{(v)}_{(13)} + q^{(v)}_{(03)} = q^{(c)}_{(30)} \qquad (3.5)$$

$$h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(13)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(03)} - h^{(c)}_{(3)}\, q^{(c)}_{(03)} = Q_{(3)}\, k_{(3)} \qquad (3.6)$$

Ecuațiile (3.1)—(3.6) constituie un sistem de 6 ecuații cu 8 necunoscute ($q^{(c)}_{(01)}$, $q^{(v)}_{(10)}$, $q^{(v)}_{(12)}$, $q^{(v)}_{(13)}$, $q^{(v)}_{(02)}$, $q^{(v)}_{(20)}$, $q^{(v)}_{(03)}$, $q^{(c)}_{(30)}$) care este nedeterminat.

Pentru înlăturarea nedeterminării se completează sistemul format din stadiile termice 1, 2, 3 cu stadiul termic suplimentar 4 (fig. 2 II) care are rolul de distribuție a cantităților de vapori $q^{(v)}_{(12)}$, $q^{(v)}_{(13)}$, $q^{(v)}_{(10)}$, $q^{(v)}_{(02)}$, $q^{(v)}_{(03)}$. Cantitățile de vapori $q^{(v)}_{(10)}$, $q^{(v)}_{(02)}$ și $q^{(v)}_{(03)}$ se înlocuiesc prin cantitatea de vapori $q^{(v)}_{(04)}$ avînd parametrii identici.

Deoarece în stadiul 4 nu au loc modificări de stare de agregare sau energie este suficient ca modelul matematic al bilanțului de energie termică să fie completat cu o singură ecuație de bilanț de materiale de tipul ecuației (2.1).

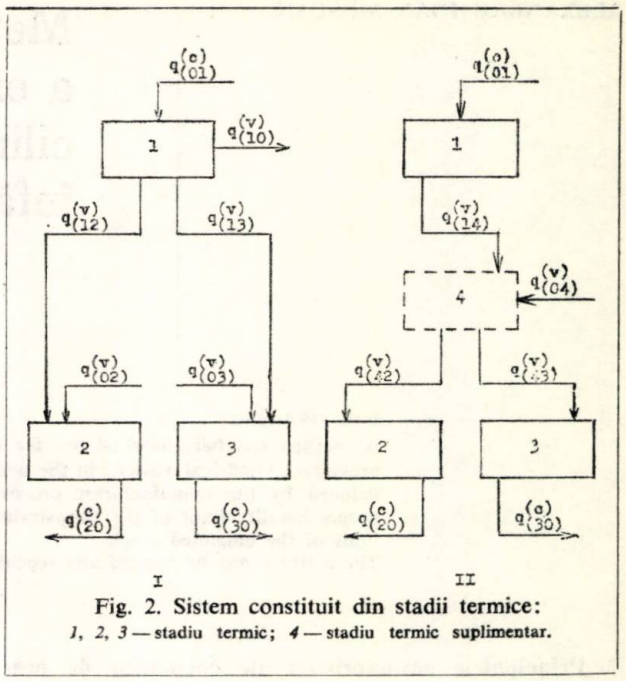


Fig. 2. Sistem constituit din stadii termice:
1, 2, 3 — stadiu termic; *4* — stadiu termic suplimentar.

Procedînd în acest mod și aplicînd ecuațiile (2.1), (2.2) la sistemul care cuprinde stadiul suplimentar 4 (fig. 2 II) se obține:

$$q^{(c)}_{(01)} = q^{(v)}_{(14)} \qquad (4.1)$$

$$- h^{(c)}_{(0)}\, q^{(c)}_{(01)} + h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(14)} = Q_{(1)}\, k_{(1)} \qquad (4.2)$$

$$q^{(v)}_{(42)} = q^{(c)}_{(20)} \qquad (4.3)$$

$$h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(42)} - h^{(c)}_{(2)}\, q^{(c)}_{(20)} = Q_{(2)}\, k_{(2)} \qquad (4.4)$$

$$q^{(v)}_{(43)} = q^{(c)}_{(30)} \qquad (4.5)$$

$$h^{(v)}_{(1)}\, q^{(v)}_{(43)} - h^{(c)}_{(3)}\, q^{(c)}_{(30)} = Q_{(3)}\, k_{(3)} \qquad (4.6)$$

$$q^{(v)}_{(14)} + q^{(v)}_{(04)} = q^{(v)}_{(42)} + q^{(v)}_{(43)} \qquad (4.7)$$

Ecuațiile (4.1) — (4.7) constituie un sistem de 7 ecuații cu 7 necunoscute ($q^{(c)}_{(01)}$, $q^{(v)}_{(14)}$, $q^{(v)}_{(42)}$, $q^{(c)}_{(20)}$, $q^{(v)}_{(43)}$, $q^{(c)}_{(30)}$, $q^{(v)}_{(04)}$) care are o soluție unică.

În mod similar, prin utilizarea mai multor stadii termice suplimentare de distribuție a fluxurilor de materiale purtătoare de energie, se rezolvă modelele matematice ale bilanțurilor de energie ale sistemelor constituite dintr-un număr mare de stadii.

Bibliografie

1. Henley, E. J., Rosen, E. M., Material and Energy Balance Computations, John Wiley & Sons., New York, 1969.
2. Badea, L., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 491.
3. Badea, L., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1001.
4. Craiu, C., Badea, L., Rev. Chim., **26**, 1975, p. 45.
5. Cutcutache, A., Rev. Chim., **20**, 1969, p. 673.
6. Cutcutache, A., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 711.

▲ ▲ ▲

ALEXANDRU IOAN MUSCAN

Metodă de determinare a efectului de fretare în recipiente cilindrice de presiune înaltă, înfășurate cu straturi multiple

C.D. 539.4:66.02

A method has been worked out for determining the shrinkage effect for a high-pressure cylindrical vessel, in the body of wich a shrinkage effect is intentionally induced by the manufacturing process, as the difference between the apparent proportionality limit of the hoopstrain in the body wall, and the proportionality limit of the emploied steel.
The method may be applied and repeated without the destruction of vessel.

1. Principalele caracteristici ale corpurilor de presiune înaltă

Aplicarea proceselor de sinteză chimică la temperaturi și presiuni ridicate, la scară industrială, în ultimii 60 ani, a cerut constructorilor de echipament industrial, să realizeze utilaje, care să facă față unor condiții de exploatare neobișnuit de grele în ceea ce privește coroziunea, temperatura și presiunea.

Se menționează:

— sinteza amoniacului ~ 550°C, 150—700 bari
— sinteza ureei ~ 200°C, 200 bari
— polimerizarea etilenei ~ 200°C, 1500—2500 bari
— hidrogenarea cărbunelui ~ 485°C, 200—700 bari

Deși utilajele, care fac parte din aceste instalații pot fi diferite pentru o fază sau alta a procesului tehnologic (reactoare, schimbătoare de căldură, separatoare, spălătoare, coloane etc.) ele au totuși caracteristici comune și pot fi considerate ca recipiente cilindrice închise.

Datorită capacităților de producție din ce în ce mai mari dimensiunile acestor utilaje ating valori deosebite, și anume: diametre interioare de 400—3000 mm și lungimi de 6000—30 000 mm.

Dintre elementele componente realizarea mantalei cilindrice a pus probleme deosebite, celelalte elemente putîndu-se realiza prin procedee uzuale în industria constructoare de mașini. Pentru acest considerent caracterizarea unui corp de presiune înaltă se face după modul în care a fost construită mantaua cilindrică.

2. Aspecte privind dimensionarea mantalei cilindrice la presiune interioară.

Eforturile unitare rezultate din presiunea de lucru (calculată) a fluidului (—p—) sînt prezentate în tabelul 1.

Solicitarea echivalentă S_e determinată de eforturile unitare ca rezultat al condițiilor de presiune, al condițiilor de temperatură și a grosimii pereților (caracteristicilor geometrice) nu trebuie să depășească valorile considerate admisibile pentru oțelul ales.

Cu această ocazie trebuie precizate două aspecte esențiale, și anume:

— solicitarea admisibilă (S_0) se va stabili în funcție de caracteristicile mecanice ale oțelului ales, (rupere, curgere, fluaj, alungire), la temperatura de lucru, cu luarea în considerație a tehnologiilor de prelucrare;

— solicitarea echivalentă (S_e) se va stabili după ipoteza de rupere considerată corespunzătoare oțelului ales.

Pe baza încercărilor de laborator s-a constatat că pentru oțelurile cu alungire de 14—28% corespunde ipoteza energetică de rupere, iar pentru oțelurile cu alungire > 28%, corespunde ipoteza eforturilor unitare tangențiale maxime.

Dacă pentru simplificarea prezentării nu se iau în considerație efectele gradientului de temperatură pe grosimea peretelui, determinarea grosimii peretelui mantalei (S) rezultă din relațiile ce urmează:

— pentru ipoteza energetică

$$S = r_0\left(\sqrt{\frac{S_0}{S_0 - \sqrt{3}\,p}} - 1\right)$$

— pentru efortul unitar tangențial maxim

$$S = r_0\left(\frac{\sqrt{S_0}}{S_0 - 2p} - 1\right)$$

Din aceste relații rezultă că pentru valori ale presiunilor de $p = \frac{S_0}{\sqrt{3}}$, respectiv pentru $p = \frac{S_0}{2}$ grosimea peretelui devine infinită, întrucît numitorul fracției de sub radical se anulează.

Trecerea acestui impas se poate realiza prin aplicarea unui procedeu de fretare.

În cazul aplicării unui procedeu de fretare relațiile de dimensionare a grosimii peretelui mantalei (S)

Tabelul 1

EFORTURI UNITARE DIN PRESIUNE INTERIOARĂ A FLUIDULUI — p — ŞI DIN EFORTUL UNITAR DE ÎNCORDARE — X — AL STRATURILOR ÎNFĂŞURĂRII

	Tipul efortului unitar	Relaţia de determinare	Tub central (virolă miez)		Înfăşurare	
			faţa interioară r_n	faţa exterioară r_1	faţa interioară r_1	faţa exterioară r_n
Efort unitar din presiune interioară	Inelar $r_0 < r < r_n$	$I = p\,\frac{r_0^2\,(r_n^2 + r^2)}{r^2\,(r_n^2 - r_0^2)}$	$I_0 = p\,\frac{r_n^2 + r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}$	$I_1 = p\,\frac{r_0^2\,(r_n^2 + r_1^2)}{r_1^2\,(r_n^2 - r_0^2)}$		$I_n = p\,\frac{2r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}$
	Radial $r_0 < r < r_n$	$R = -\,p\,\frac{r_0^2\,(r_n^2 - r^2)}{r^2\,(r_n^2 - r_0^2)}$	$R_0 = -\,p$	$R_1 = -\,p\,\frac{r_0^2\,(r_n^2 - r_1^2)}{r_1^2\,(r_n^2 - r_0^2)}$		$R_n = 0$
	Longitudinal constant	$L = p\,\frac{r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}$				
Efort unitar din fretare asupra tubului central (virolei miez)	Inelar $r_0 < r < r_1$	$\bar{I} = -\,\frac{r^2 + r_0^2}{2r^2}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$	$\bar{I}_0 = -\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_2^1 - r_0^2}$	$\bar{I}_1 = \frac{r_1^2 + r_0^2}{2r_1^2}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$	—	—
	Radial $r_0 < r < r_1$	$\bar{R} = -\,\frac{r^2 - r_0^2}{2r}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$	$\bar{R}_0 = 0$	$\bar{R} = -\,\frac{r_1^2 - r_0^2}{2r_1^2}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$	—	—
Efort unitar din fretare în înfăşurare	Inelar $r_1 < r < r_n$	$\bar{I} = X\left[1 - \frac{r^2 + r_0^2}{2r^2} \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r^2 - r_0^2}\right]$	—	—	$\bar{I}_1 = X\left[1 - \frac{r_1^2 + r_0^2}{2r_1^2} \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}\right]$	$\bar{I}_n = X$
	Radial $r_1 < r < r_n$	$\bar{R} = -\,\frac{r^2 - r_0^2}{2r^2}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r^2 - r_0^2}$	—	—	$\bar{R}_1 = -\,\frac{r_1^2 - r_0^2}{2r_1^2}\,X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$	$\bar{R}_n = 0$
Suma eforturilor unitare	Inelar $r_0 < r < r_n$	$\sigma_i = I + \bar{I}$	$\sigma_{i0} = I_0 + \bar{I}_0$	$\sigma_{i1} = I_1 + \bar{I}_1$	$\sigma_{i1} = I_1 + \bar{I}_1$	$\sigma_{in} = I_n + \bar{I}_n$
	Radial $r_0 < r < r_n$	$\sigma_r = R + \bar{R}_0$	$\sigma_{r0} = R_0$	$\sigma_{r1} = R_1 + \bar{R}_1$	$\sigma_{r1} = R_1 + \bar{R}_1$	$\sigma_{rn} = 0$
	Longitudinal constant	$\sigma_L = L$				

pentru aceleași ipoteze de rupere a materialelor devin:

— pentru ipoteza energetică,

$$S = r_0 \left(\sqrt{\frac{n S_0}{n S_0 - \sqrt{3}\, p}} - 1 \right)$$

— pentru efortul unitar tangențial maxim

$$S = r_0 \left(\sqrt{\frac{n S_0}{n S_0 - 2 p}} - 1 \right)$$

în care n reprezintă numărul de straturi de fretare și poate obține valori între 2 și ∞.

Din analiza relațiilor, rezultă că impasul este eliminat, numitorul fracției de sub radical nemaiputîndu-se anula.

Din analiza acelorași relații mai rezultă că dimensionarea duce la pereți cu atît mai subțiri cu cît numărul de straturi este mai mare, valoarea optimă obținîndu-se pentru un număr infinit de straturi.

Prin logaritmarea și derivarea relațiilor nedeterminarea se elimină și pentru $n = \infty$ grosimea optimă (s^*) rezultă după cum urmează:

— pentru ipoteza energetică

$$S^* = r_0 \left(e^{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{P}{S_0}} - 1 \right)$$

— pentru efortul unitar tangențial maxim

$$S^* = r_0 \left(e^{\frac{P}{S_0}} - 1 \right)$$

3. Procedee de obținere a efectului de fretare la mantale cilindrice pentru presiuni înalte

Analiza acestor relații a dus la realizarea de noi procedee de fretare, aplicabile mantalelor cilindrice pentru presiuni înalte, utilizate în industria chimică, dintre care se menționează:

— mantale cilindrice cu perete din mai multe straturi (multilayer); pe un tub central de grosime convenabilă se aplică succesiv cămăși de grosime de 6 mm., bine ajustate, pînă la obținerea grosimii calculate a peretelui, fretarea se obține prin contractarea îmbinărilor longitudinale sudate ale cămășilor de 6 mm.);

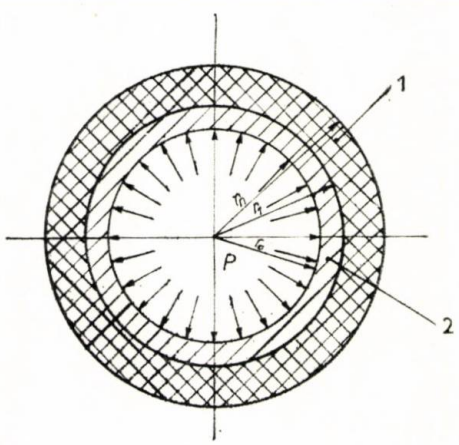


Fig. 1.
1. Înfășurare cu straturi multiple 2. Virolă miez

— mantale cilindrice cu perete înfășurat cu bandă profilată (wickel verfahren); pe un tub central de grosime convenabilă se înfășoară elicoidal o bandă profilată de 6—8 mm, ~ 150 mm. lățime, — cu canale adînci de 2—3 mm, încălzită la 800—850°C, pînă la obținerea grosimii calculate a peretelui. Fretarea se obține prin răcirea benzii; canalele servesc la preluarea eforturilor longitudinale prin decalare cu 1/3 din lățimea benzii a fiecărui strat înfășurat);

— mantale cilindrice cu perete din straturi multiple de sudură (brevet românesc); pe un tub central de grosime convenabilă se aplică cordoane elicoidale de sudură de 2,5—3 mm grosime și —25 mm lățime, în straturi succesive pe toată lungimea virolei pînă la obținerea grosimii calculate a peretelui. Fretarea se obține prin contracția cordoanelor elicoidale de sudură);

— mantale cilindrice cu perete autofretat; mantaua cilindrică realizată la grosimea calculată și la lungimea finală se supune la presiune interioară pînă cînd 35 — 40 % din grosimea peretelui pornind de la interior se deformează plastic, după eliminarea presiunii — interioare, porțiunea din grosimea peretelui, nedeformată plastic, realizează fretarea (strîngerea) cilindrului deformat plastic.

Procedeele aplicate conduc la realizarea unui efort unitar inelar de încordare X, în fiecare strat al înfășurării, care acționează cu presiunea P_1 asupra tubului central (virolă miez).

Datorită imposibilității determinării cantitative a efectului de fretare după metodele cunoscute, fără distrugerea corpurilor respective, la mantalele corpurilor cilindrice de presiune înaltă, realizate în acest mod, dimensionarea grosimii pereților, se face fără a lua în considerație efectul favorabil al fretării (reducerea grosimii peretelui) acesta constituind o rezervă suplimentară la siguranța în funcționare a aparatului (creșterea sensibilă a lucrului mecanic necesar distrugerii mantalei).

Metoda prezentată în acest articol permite tocmai determinarea cantitativă a efectului de fretare obținut în mantalele cilindrice realizate după procedeele prezentate, fără distrugerea acestora și poate fi repetată ori de cîte ori este necesar.

4. Prezentarea eforturilor unitare rezultate din presiunea interioară a fluidului și din efectul de fretare

În figura 1 se prezintă o secțiune transversală printr-o manta cilindrică cu perete gros, cu înfășurare cu straturi multiple, iar în tabelul 1 se prezintă:

— eforturile unitare din presiunea interioară (p);

— eforturi unitare rezultate ca efect al fretării, datorit încordării X a straturilor înfășurării;

— modul de însumare.

5. Determinarea efectului de fretare

5.1. *Prezentarea principiului metodei*

Determinarea efectului de fretare se face cu ajutorul unor traductori tensometrici, cu ocazia efectuării probei de presiune cu lichid, în vederea recepției aparatului.

Efectuarea unor tensometrări obişnuite, în cursul probei hidraulice nu poate da nici o indicaţie cu privire la efectul de fretare, deoarece traductorii tensometrici se aplică după ce procesul tehnologic, în cursul căruia ia naştere efectul de fretare, a fost terminat. Traductorii tensometrici vor reacţiona numai la eforturile ce apar după aplicarea traductorilor pe aparat.

Cu ajutorul unei tensometrări efectuate pe faţa interioară a aparatului (recipientului cilindric) se poate totuşi determina cantitativ efectul de fretare, dacă se ridică presiunea în aparat pînă la atingerea limitei de proporţionalitate elastică, pe faţa interioară a aparatului, aşa cum se va explica în continuare.

Pentru prezentarea mai uşoară a metodei, se presupune că o bară de secţiune convenabilă, solicitată unidirecţional este precomprimată cu o anumită valoare, obţinîndu-se deformaţia specifică ε_f.

După efectuarea precomprimării se aplică un traductor tensometric, apoi bara este întinsă pînă la atingerea limitei de proporţionalitate elastică, respectiv la limita menţinerii constante a raportului dintre efortul unitar σ şi deformaţia specifică ε.

Deformaţia specifică obţinută la limita de proporţionalitate elastică ε_{pa}, se denumeşte convenţional deformaţie aparentă la limita de proporţionalitate, întrucît include şi deformarea specifică de precomprimare ε_f.

Pe una sau mai multe epruvete prelevate din bară, se determină limita de proporţionalitate elastică ε_p, respectiv la limita menţinerii constante a raportului dintre efortul unitar σ şi deformaţia specifică ε.

Din analiza figurii 2 se poate scrie:

$$\varepsilon_{pa} = \varepsilon_f + \varepsilon_p$$

Deci, dacă nu se cunoaşte valoarea deformaţiei specifice de precomprimare ε_f, ea rezultă din relaţia

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{pa} - \varepsilon_p$$

valorile ε_{pa} şi ε_p determinîndu-se prin măsurători tensometrice.

Soluţia acestei probleme este posibilă datorită luării în consideraţie ca bază de referinţă a limitei de proporţionalitate elastică, pînă la care sînt valabile legile lui Hooke.

5.2. *Aplicarea principiului la cazul recipientelor cilindrice înfăşurate cu straturi multiple*

În cazul recipientelor cilindrice cu perete gros solicitările ce iau naştere din presiunea lichidului au caracter tridirecţional şi în consecinţă la determinarea deformaţiei specifice aparente la limita de proporţionalitate elastică trebuie avută în vedere intensitatea deformaţiei specifice ε^*, care rezultă din relaţia:

$$\varepsilon^* = \frac{\sqrt{2}}{3}\sqrt{(\varepsilon_i - \varepsilon_r)^2 + (\varepsilon_i - \varepsilon_L)^2 + (\varepsilon_L - \varepsilon_r)^2}$$

pentru faţa interioară a recipientului:

ε_i = deformaţia specifică inelară

$$\varepsilon_i = p \cdot \frac{1}{E}\left[\frac{(1+\mu)\, r_n^2 + (1-2\mu)\, r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}\right]$$

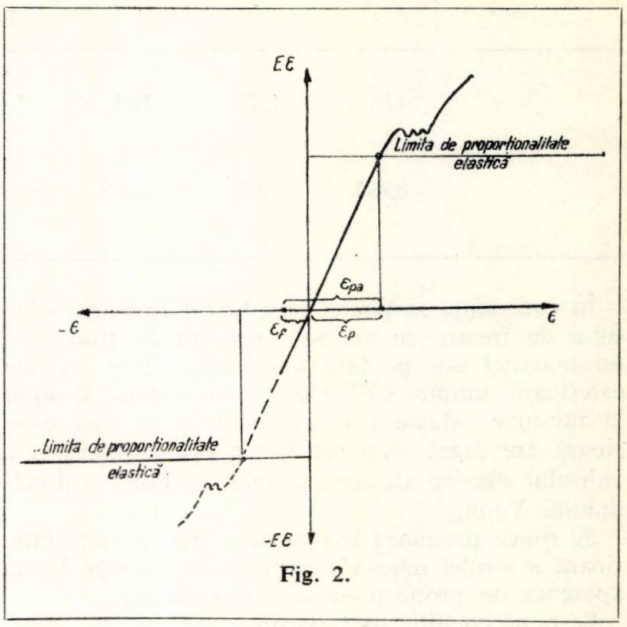


Fig. 2.

ε_r = deformaţia specifică radială:

$$\varepsilon_r = -p \cdot \frac{1}{E}\left[\frac{(1+\mu)\, r_n^2 - (1-2\mu)\, r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}\right]$$

ε_L = deformaţia specifică axială:

$$\varepsilon_L = p \cdot \frac{1}{E}\left[\frac{(1-2\mu)\, r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}\right]$$

făcînd substituirile în relaţia pentru intensitatea deformaţiei specifice rezultă:

$$\varepsilon^* = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{E} \cdot \left[\frac{(1+\mu)\, r_n^2}{r_n^2 - r_0^2}\right]$$

Întrucît ε^* este o valoare calculată se face comparaţia cu ε_i, valoare ce se determină prin măsurători pe măsura creşterii presiunii.

Dacă se scrie:

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_i} = \alpha$$

rezultă:

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{(1+\mu)\, r_n^2}{(1+\mu)\, r_n^2 + (1-2\mu)\, r_0^2}$$

respectiv:

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{(1+\mu)\,\dfrac{r_n^2}{r_0^2}}{(1+\mu)\,\dfrac{r_n^2}{r_0^2} + (1-2\mu)}$$

După cum se observă α este variabil numai în funcţie de geometria secţiunii recipientului $\frac{r_n}{r_0}$

Din tabelul 2 rezultă variaţia lui α în funcţie de $\frac{r_n}{r_0}$.

Avînd în vedere că pentru o geometrie dată a secţiunii recipientului α este constant, rezultă că prin determinarea lui ε_i se pot determina imediat şi valorile lui ε^*.

Tabelul 2

$\frac{r_n}{r_0}$	1,0	1,05	1,25	1,40	1,60	2,00	2,50	3,20	∞
α	0,885	0,905	0,965	0,998	1,035	1,072	1,105	1,125	$\frac{2}{\sqrt{3}}$

În consecință se poate trece la determinarea efectului de fretare cu aparatul pregătit cu traductori tensometrici atît pe fața interioară, cît și pe fața exterioară, umplut cu lichid, pentru a putea fi supus la presiune. Măsurarea deformațiilor pe fața exterioară are drept scop verificarea printre altele și a valorilor efective ale coeficientului lui Poisson și modulului Young.

Se ridică presiunea treptat pînă cînd pe fața interioară a virolei miez ε^*, respectiv $\alpha\varepsilon_i$, atinge limita aparentă de proporționalitate elastică $\alpha\varepsilon_{ipa}$

Se pune condiția ca raportul,

$$\frac{p}{\alpha\varepsilon_i} = \text{const} + 0 - 5\%$$

Pe cel puțin 2 epruvete prelevate din corpul recipientului se determină limita de proporționalitate elastică εp, observată la menținerea constantă a raportului dintre efortul unitar σ și deformația specifică ε.

Determinarea se face pe o mașină de încercat la întindere, cu aplicarea a doi traductori tensometrici, opuși la 180°, pe fiecare epruvetă.

Încercarea se efectuează pînă cînd:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \text{const} + 0 - 5\%$$

Din analiza figurii 3 se poate scrie:

$$\varepsilon^*_{pa} = \varepsilon_{if} + \varepsilon_p$$

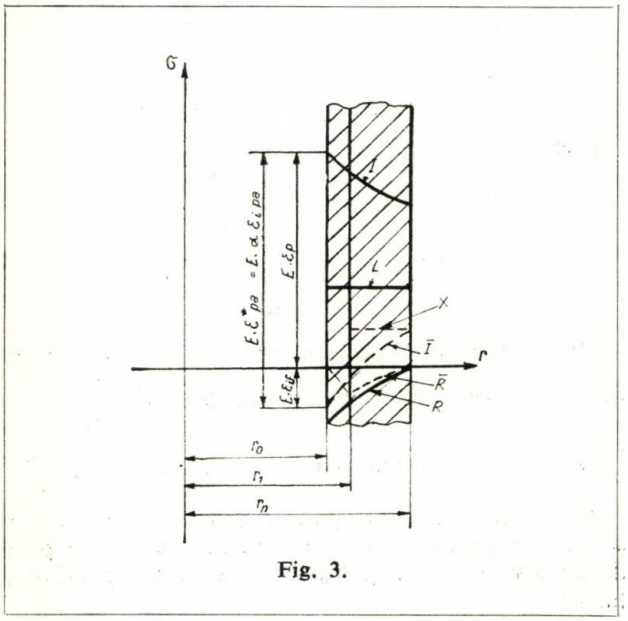


Fig. 3.

Se menționează că la suprafața interioară a recipientului cilindric, efectul de fretare are caracter unidirecțional întrucît $\bar{R}_0 = 0$; $\bar{L} = 0$.

Dacă în relație se înlocuiește:

$$\varepsilon^*_{pa} = \alpha \cdot \varepsilon_{ipa}$$

relația devine:

$$\alpha \cdot \varepsilon_{ipa} = \varepsilon_{if} + \varepsilon_p$$

Deformația specifică inelară rezultată din efectul de fretare este:

$$\varepsilon_{if} = \alpha \cdot \varepsilon_{ipa} - \varepsilon_p$$

Din relația de la pct. 3.1. rezultă:

$$E \cdot \varepsilon_{if} = \bar{I}_0 = X \ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}$$

Mărimea efectului de încordare din înfășurare va fi:

$$X = \frac{E(\alpha \cdot \varepsilon_{ipa} - \varepsilon_p)}{\ln \frac{r_n^2 - r_0^2}{r_1^2 - r_0^2}}$$

Pentru calcul se vor lua în considerație valori ale lui E și μ determinate conform anexei, avînd ca bază înregistrările traductorilor tensometrici pe fața exterioară a recipientului.

Prin determinarea efectului de încordare din înfășurare cu ajutorul relațiilor prezentate mai înainte, se pot trage concluzii cu privire la eforturile unitare rezultate în timpul exploatării și efectul favorabil al fretării asupra acestora. Metoda este brevetată atît în țară, cît și în străinătate.

6. Concluzii

Pentru a putea lua în considerație efectul de fretare în calculul de dimensionare a grosimii peretelui trebuie parcurse următoarele etape:

6.1. Confecționarea unei virole experimentale, pe care să se facă măsurătorile conform metodei preconizate, apoi să se determine efectul de fretare după metoda lui Sachs, prin prelevarea de straturi prin așchiere. În acest mod se poate confirma aplicarea practică și determina precizia metodei prezentate.

6.2. Pentru recipiente ce se construiesc în scopuri industriale după tehnologia menționată, se va aplica această metodă de determinare pentru a se vedea limitele în care efectul de fretare poate varia de la un recipient la altul, în cazul menținerii constante a parametrilor procesului tehnologic.

6.3. Pentru aceleași recipiente, cu ocazia verificărilor periodice, se va face din nou determinarea efectului de fretare, spre a se constata dacă el se păstrează constant în timp.

6.4. În urma obținerii de rezultate pozitive în cele trei etape prezentate se poate trece la luarea în considerație a efectului de fretare la calculul grosimii pereților, recipientelor de presiune înaltă realizate cu înfășurări cu straturi multiple.

ANEXĂ

Determinarea valorilor coeficientului lui Poisson și a modulului de elasticitate pe baza înregistrării traductorilor tensometrici pe fața exterioară a recipientului

— Avînd în vedere că pe fața exterioară ca urmare a presiunii provocate în interiorul recipientului:

$$\sigma_r = 0 \quad \text{și} \quad \sigma_i = 2\sigma_L$$

se poate scrie:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E}(\sigma_i - \mu\sigma_L)$$

$$\varepsilon_L = \frac{1}{E}(\sigma_L - \mu\sigma_i)$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E}(2\sigma_L - \mu\sigma_L)$$

$$\varepsilon_L = \frac{1}{E}(\sigma_L - 2\mu\sigma_L)$$

dacă se face raportul $\varepsilon_i/\varepsilon_L$ rezultă:

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_L} = \frac{2-\mu}{1-2\mu}$$

de unde rezultă: $\mu = \dfrac{\varepsilon_i - 2\varepsilon_L}{2\varepsilon_i - \varepsilon_L}$ pentru fiecare

pereche de valori ε_i și ε_L la o presiune dată

— Prin substituirea soluției lui μ în oricare din ecuații rezultă:

$$E \cdot \varepsilon_i = \sigma_L \left(2 - \frac{\varepsilon_i - 2\varepsilon_L}{2\varepsilon_i - \varepsilon_L}\right)$$

$$E = \sigma_L \frac{3\varepsilon_i}{2\varepsilon_i - \varepsilon_L} \qquad \text{pentru} \quad \sigma_L = p\frac{r_0^2}{r_n^2 - r_0^2}$$

$$E = p\frac{r_0^2}{r_n^2 - r_0^2} \cdot \frac{3\varepsilon_i}{2\varepsilon_i - \varepsilon_L} \qquad \text{pentru fiecare}$$

pereche de valori ε_i și ε_L la o presiune dată.

Lista notațiilor în ordinea utilizării

p — presiunea fluidului în interiorul recipientului cilindric, bari.
S_e — solicitare echivalentă, daN/cm²
S_0 — solicitare admisibilă, daN/cm²
S — grosimea peretelui recipientului cilindric, cm
r_0 — raza interioară a recipientului cilindric, respectiv raza interioară a tubului central (virolei miez), cm
n — numărul de straturi de fretare (—)
S^* — grosimea optimă a peretelui recipientului cilindric, cm
X — efort unitar (inelar) de încordare (întindere) a straturilor înfășurării, da N/cm².
r — raza recipientului cilindric, cm
r_1 — raza exterioară a tubului central (virolei miez) respectiv raza interioară a înfășurării cm
r_n — raza exterioară a înfășurării respectiv raza exterioară a recipientului cilindric cm
I — efort unitar inelar generat de presiunea interioară, da N/cm²
R — efort unitar radial generat de presiunea interioarâ daN/cm²
L — efort unitar longitudinal generat de presiunea interioară, daN/cm²
$\bar{I}$ — efort unitar inelar generat de efectul de fretare (încordarea înfășurării), daN/cm²
$\bar{R}$ — efort unitar radial generat de efectul de fretare (încordarea înfășurării), daN/cm²
σ_i — efort unitar inelar total rezultat din însumarea algebrică $I + \bar{I}$, da N/cm²
σ_r — efort unitar radial total rezultat din însumarea algebrică $R + \bar{R}$ daN/cm²
σ_L — efort unitar longitudinal total (efectul de fretare nu se manifestă în direcție longitudinală) daN/cm²
ε_f — deformație specifică de precomprimare (—)
ε_{pa} — deformate la limita de proporționalitație aparentă (—)
ε_p — deformație la limita de proporționalitate (—)
ε^* — intensitatea deformației specifice (—)
μ — coeficientul lui Poisson (—)
E — modulul de elasticitate (Young), daN/cm²
ε_i — deformație specifică inelară (—)
ε_r — deformație specifică radială (—)
ε_L — deformația specifică longitudinală (axială) (—)
α — coeficient de geometrie a secțiunii recipientului (—)
ε_{ipa} — deformație specifică inelară la limita de proporționalitate aparentă (—)
ε^*_{pa} — deformație specifică inelară la limita de proporționalitate aparentă corectată cu α (—)
ε_{if} — deformație specifică inelară rezultă din efectul de fretare introdus prin procedeul de execuție a recipientului (—)

Bibliografie

1. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic. Ed. didactică și pedagogică, București, 1971.
2. Comings, E. W., High Pressure Technology. M. C. Graw-Hill Book Company, Inc. New-York, Toronto, London, 1976.
3. Newitt, D. M., Berechnung und Herstellung von Hochodruck — apparaten. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1939.
4. Tongue, H., The Design and Construction of Highpresure Chemical Plants. Chapmann & Hall, Ltd. London, 1959.
5. Hänert, L., Schuss and Geschutz. Iulius Springer, Berlin, 1941.
6. Dodge, B. F., High pressure Technique. Chemical Engineers Handbook MC Graw-Hill Book Company, Inc. 1950.
7. Class, I., și Maier, A. F., Chemie-Ingenieur-Technik, 1952, p. 184—198.
8. Maier, A. F., Chemie — Ingenieur-Technik, 1957, p. 387.
9. * * * Schierenbeck Brennstoff Chemie 1950, p. 375.
10. Siebel, E., și Schwaigere, S. Chemie — Ingenieur — Technik 1952 p. 199.
11. Iorgensen, S. M., Petroleum Refiner 1958, p. 163.
12. Brownell, L. E., Edwin, H., Process Equipment Desing, Vessel Desing. Ed. Young. Iohn Willey & Sons — New-York Chapmann & Hall, Ltd. London, 1959.
13. Muscan, A., Corpuri de presiune înaltă. Referat prezentat la conferința ASIT Secția Construcția de mașini și chimie, noiembrie, 1959.
14. Mihăiescu, C., Muscan, A. și Muscan, R., Construcția de mașini nr. 8, 1966.
15. Renert, M., Muscan, A. și Caban, B., Construcția de mașini nr. 7, 8, 1969.
16. Faupel, S. H., Engineering Desing. Ed. Iohn Willey, & Sons, New-York, 1964.

VSEVOLOD RADCENCO

Studiul ireversibilității proceselor de lucru ale compresorului cu piston cu o treaptă. I

D.C. 621.512

In the paper it is established the exergetic balance equation of the losses caused by the internal and external processes of a piston compressor with a stage. His theoretical established rigurously the concept of isotermic eficiency used in the theory compressors.

Aplicarea metodei de analiză termodinamică axate pe conceptul de ireversibilitate cunoaște, în etapa actuală, o dezvoltare rapidă. În acest articol se prezintă studiul influenței ireversibilității proceselor termodinamice de lucru asupra caracteristicilor compresorului cu piston cu o singură treaptă de comprimare. Un asemenea studiu oferă inginerului proiectant un instrument sigur de investigație teoretică și experimentală care permite evidențierea locului, mărimii și ponderii pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru ale unui compresor cu piston într-o treaptă și, implicit, posibilitatea de a îmbunătăți performanțele acestuia.

1. Diagramele p—V și T—s ale compresorului cu piston cu o treaptă

Diagramele $p-V$ și $T-s$ de calcul al unei trepte de comprimare sînt arătate în figura 1. Ipotezele simplificatoare [3] care permit definirea diagramei $p-V$ sînt următoarele (fig. 1,a):

– procesul de aspirație d—a se desfășoară la presiunea constantă p_a inferioară presiunii p_1 din conducta de aspirație cu valoarea pierderilor de presiune Δp_a caracteristice traseului de aspirație; în timpul acestui proces gazul primește de la pereții cilindrului căldura Q_{p_a};

– procesul de refulare are loc la presiunea constantă p_r superioară presiunii p_2 din conducta de refulare cu valoarea pierderilor de presiune Δp_r caracteristice traseului de refulare; în timpul acestui proces gazul cedează pereților căldura Q_{p_r};

– procesele de comprimare a—c și destindere $r-d$ sînt considerate procese politropice de exponenți n_c și n_d constanți; deaorece, în cazul funcționării la temperaturi superioare temperaturii mediului ambiant, gazul cedează căldura Q_{p_c} cilindrului în timpul comprimării și primește căldura Q_{p_d} de la cilindru în destindere, rezultă că cei doi exponenți au valori situate între 1 și k;

– agentul de lucru se comportă ca un gaz perfect.

Notațiile principale utilizate în studiu sînt următoarele:

– raportul de creștere a presiunii:

$$H = \frac{p_2}{p_1};$$

– raportul de creștere a presiunii în cilindru:

$$H_c = \frac{p_r}{p_a};$$

– coeficientul spațiului mort:

$$\sigma = \frac{V_r}{V_S};$$

– coeficientul de scădere relativă a presiunii în timpul aspirației:

$$\Psi_a = \frac{\Delta p_a}{p_1};$$

– coeficientul de scădere relativă a presiunii în timpul refulării:

$$\Psi_r = \frac{\Delta p_r}{p_r};$$

Se observă că:

$$H_c = \frac{p_r}{p_a} = \frac{p_r}{p_1 - \Delta p_a} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{p_r}{p_2(1-\Psi a)} =$$

$$= \frac{H}{(1-\Psi_a)(1-\Psi_r)}. \quad (1)$$

Notînd cu:

$$\Psi = (1-\Psi_a)(1-\Psi_r) \quad (2)$$

coeficientul global al pierderilor de presiune în procesele de aspirație și refulare rezultă că:

$$H_c = \frac{H}{\Psi}. \quad (3)$$

Pentru precizarea pierderilor cauzate de ireversibilitate se procedează la urmărirea, în diagrama T—s (fig. 1, b), a evoluției unui kilogram de gaz prin cilindrul compresorului cu piston cu o treaptă.

La trecerea prin supapa de aspirație, gazul suferă un proces de laminare $1-\alpha$ în timpul căruia presiunea scade de la p_1 la $p_a = p_1 - \Delta p_a$ iar entropia crește datorită ireversibilității cu Δs_{l_a}. În continuare, gazul se încălzește izobar în procesul $\alpha - a$, ca urmare a aportului de căldură de la gazul rezidual, precum și de la pereții cilindrului; în timpul acestui proces entropia crește cu $\Delta s_{q_a} = s_a - s_\alpha$.

Prin comprimarea politropică $a-c$ de exponent $1 < n_c < k$, presiunea și temperatura cresc pînă la $p_c = p_r$ și T_c. Datorită evacuării căldurii către pereții cilindrului entropia gazului scade cu $\Delta s_{q_c} = s_c - s_a$. În timpul procesului izobar de refulare c — r. temperatura gazului scade pînă la valoarea T_r iar entropia se micșorează cu $\Delta s_{q_r} = s_r - s_c$. La trecerea prin supapa de refulare are loc un proces de laminare, în care presiunea scade de la p_r la $p_2 = p_r - \Delta p_r$, iar entropia crește ca urmare a ireversibilității cu Δs_{l_r}. Starea finală a gazului din conducta de refulare este caracterizată prin parametrii $p_2 > p_1$ și $T_2 > T_1 \geqslant T_0$.

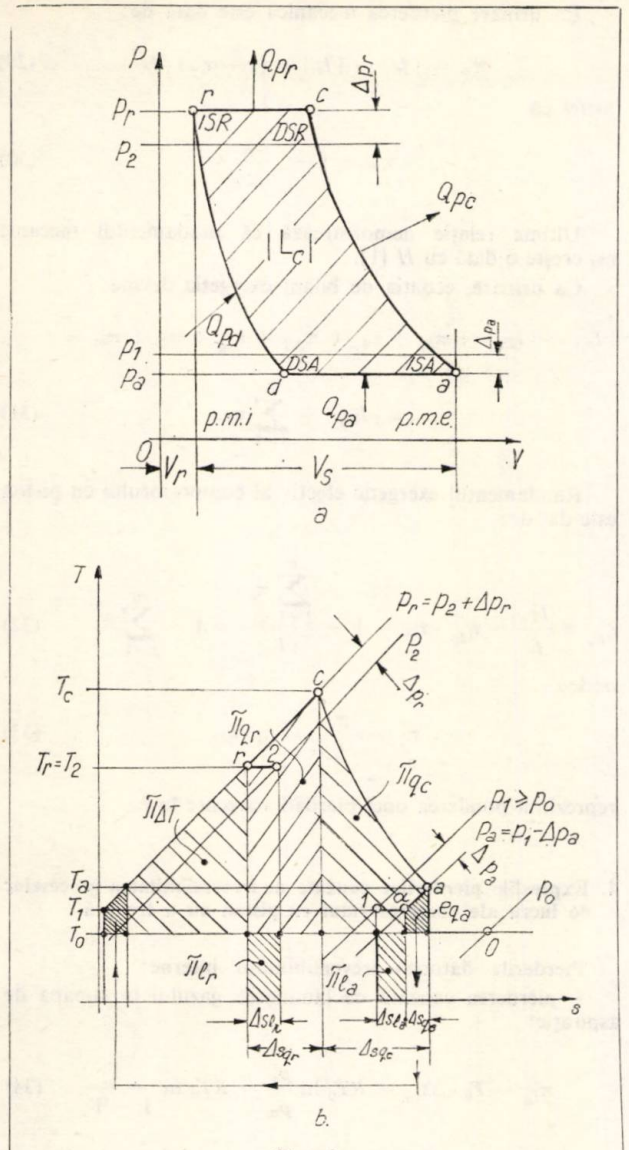


Fig. 1.

Rezultă că ireversibilitatea internă este o consecinţă a laminării gazului la trecerea prin supapele compresorului iar cea externă este determinată de diferenţele finite variabile de temperatură care caracterizează transferul de căldură între gaz şi mediul exterior în timpul proceselor de lucru.

2. Bilanţul pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale compresorului cu piston cu o treaptă

Se aplică ecuaţiile de bilanţ energetic şi entropic între stările iniţială 1 şi finală 2 pentru 1 kg de gaz:

$$\begin{aligned} \Sigma q &= \Delta i + \Sigma l_t \\ \Delta s &= \Sigma \Delta s_q + \Sigma \Delta s_{ir_{in}} \end{aligned} \tag{4}$$

în care:

Σq şi Σl_t reprezintă suma schimburilor de căldură şi respectiv, de lucru mecanic tehnic cu exteriorul ale unui kg de gaz la trecerea prin cilindru;

$\Delta i = i_2 - i_1$ şi $\Delta s = s_2 - s_1$ — variaţia de entalpie şi, respectiv, de entropie care caracterizează gazul;

$\Sigma \Delta s_q$ şi $\Sigma \Delta s_{ir_{in}}$ — suma variaţiilor de entropie datorită schimburilor de căldură cu exteriorul şi, respectiv, suma creşterilor de entropie datorită ireversibilităţii interne a proceselor de lucru.

Notînd cu T_0 temperatura mediului exterior compresorului şi ţinînd seama de teorema Gouy-Stodola care defineşte pierderea cauzată de ireversibilitatea unui proces termodinamic ($\pi_{ir} = T_0 \cdot \Delta s_{ir}$) rezultă că ecuaţiile (4) conduc la:

$$\Sigma q - T_0 \cdot \Sigma \Delta s_q = \Delta i - T_0 \cdot \Delta s + \Sigma l_t + T_0 \Sigma \Delta s_{ir_{in}}. \tag{5}$$

Se observă că:

$$\Sigma e_q = \Sigma q - T_0 \Sigma \Delta s_q = e_{q_a} + e_{q_c} + e_{q_r} \tag{6}$$

reprezintă suma exergiilor căldurilor schimbate de gaz în procesele de aspiraţie, comprimare şi refulare;

$$\begin{aligned} \Delta e &= e_2 - e_1 = \Delta i - T_0 \cdot \Delta s = i_2 - i_1 - T_0 (s_2 - s_1) = \\ &= c_p (T_2 - T_1) - T_0 \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) = \\ &= \left[c_p (T_2 - T_1) - T_0 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right] + R T_0 \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \tag{7}$$

are semnificaţia creşterii exergiei gazului la trecerea prin cilindru;

$$\Sigma l_t = l_c \tag{8}$$

precizează lucrul mecanic primit de gaz în timpul procesului de comprimare;

$$\Sigma \pi_{ir_{in}} = T_0 \cdot \Sigma \Delta s_{ir_{in}} = \pi_{l_a} + \pi_{l_r} \tag{9}$$

defineşte suma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă a laminării gazului în procesele de aspiraţie şi refulare.

În aceste condiţii ecuaţia (5) poate fi scrisă sub forma:

$$\Sigma e_q = \Delta e + l_c + \Sigma \pi_{ir_{in}}. \tag{10}$$

În relaţia (7) se remarcă prezenţa termenului

$$| l_{T_0} | = R T_0 \ln \frac{p_2}{p_1} = R T_0 \ln H \tag{11}$$

care defineşte lucrul mecanic izotermic (minim) de comprimare a gazului la temperatura T_0.

Celălalt termen din relaţia (7) precizează exergia căldurii cedate de gaz într-un proces izobar de răcire de la temperatura de refulare $T_2 = T_r$ pînă la temperatura T_1 [2]:

$$| e_{q_{p2-1}} | = c_p (T_2 - T_1) - T_0 c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{12}$$

Deoarece $l_c < 0$ se ajunge la concluzia că ecuaţia (10) poate fi scrisă sub forma:

$$| l_c | = | l_{T_0} | + | e_{q_{p2-1}} | - e_{q_a} - (e_{q_c} + e_{q_r}) + \pi_{l_a} + \pi_{l_r} \tag{13}$$

Se observă că:

$$e_{q_c} = q_c - T_0 \cdot \Delta s_{q_c} \tag{14}$$

precizează exergia căldurii cedate în comprimare. Deoarece $q_c < 0$ şi $\Delta s_{q_c} < 0$ se ajunge la concluzia că termenul:

$$\pi_{q_c} = - e_{q_c} = | e_{q_c} | = | q_c | - T_0 | \Delta s_{q_c} | \tag{15}$$

defineşte pierderea de exergie cu căldura cedată în timpul comprimării.

Aceeaşi observaţie este valabilă şi pentru termenul $e_{q_r} = q_r - T_0 \cdot \Delta s_{q_r}$ astfel încît:

$$\pi_{q_r} = - e_{q_r} = | e_{q_r} | = | q_r | - T_0 | \Delta s_{q_r} | \tag{16}$$

reprezintă pierderea de exergie cu căldura cedată în timpul refulării.

În ceea ce priveşte termenul e_{q_a} se constată că acesta defineşte exergia căldurii primite de gaz în procesul de aspiraţie:

$$e_{q_a} = q_a - T_0 \cdot \Delta s_{q_a} = c_p (T_a - T_1) - T_0 c_p \ln \frac{T_a}{T_1}. \tag{17}$$

Pe baza celor arătate se ajunge la concluzia că diferența:

$$\pi_{\Delta T} = |e_{q_{p2-1}}| - e_{q_a} = c_p (T_r - T_a) - T_0 \ln \frac{T_r}{T_a} \quad (18)$$

reprezintă pierderea de exergie cu căldura cedată într-un proces izobar de răcire de la temperatura de refulare T_r pînă la cea de aspirație T_a.

În consecință, deci, bilanțul pierderilor cauzate de ireversibilitate poate fi exprimat astfel:

$$|l_c| = |l_{T_0}| + \pi_{q_c} + \pi_{q_r} + \pi_{\Delta T} + \pi_{l_a} + \pi_{l_r}. \quad (19)$$

Semnificația fizică și tehnică a ecuației obținute constă în aceea că, lucrul mecanic specific de comprimare l_c se regăsește parțial în efectul util l_{T_0}, restul servind pentru acoperirea pierderilor datorită ireversibilității externe a transferului de căldură la diferență finită de temperatură cu mediul ambiant

$$\pi_e = \pi_{q_c} + \pi_{q_r} + \pi_{\Delta T} \quad (20)$$

și, respectiv, pierderilor datorită ireversibilității interne a procesului de laminare a gazului în organele de distribuție

$$\pi_i = \pi_{l_a} + \pi_{l_r}. \quad (21)$$

Deci:

$$|l_c| = |l_{T_0}| + \pi_i + \pi_e = |l_{T_0}| + \sum_{j=1}^{5} \pi_j. \quad (22)$$

3. Randamentul exergetic (izotermic) al compresorului cu piston cu o treaptă

Pentru aprecierea gradului de perfecțiune termodinamică din punctul de vedere al ireversibilității proceselor de lucru ale compresorului cu piston se introduce randamentul exergetic definit ca raport între lucrul mecanic izotermic l_{T_0} și lucrul mecanic de comprimare l_c:

$$\eta_{E_c} = \frac{l_{T_0}}{l_c} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{5} \pi_j}{|l_c|} = 1 - \sum_{j=1}^{5} \bar{\pi}_j \quad (23)$$

unde:

$$\bar{\pi}_j = \frac{\pi_j}{|l_c|} \quad (24)$$

definește ponderea unei pierderi oarecare în lucrul mecanic de comprimare precizat de relația:

$$|l_c| = \frac{n_c}{n_c - 1} RT_a \left[\left(\frac{H}{\Psi} \right)^{\frac{n_c - 1}{n_c}} - 1 \right]. \quad (25)$$

Observînd și relația (11) rezultă:

$$\eta_{E_c} = \frac{n_c - 1}{n_c} \cdot \frac{T_0}{T_a} \cdot \frac{\ln H}{\left(\frac{H}{\Psi} \right)^{\frac{n_c - 1}{n_c}} - 1} \quad (26)$$

unde [2, 3]:

$$\frac{T_a}{T_0} = \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{T_a}{T_1} = \frac{T_1}{T_0} \Theta_a \frac{1 - \sigma \left[\Theta_r \left(\frac{H}{\Psi} \right)^{\frac{1}{n_c}} - 1 \right]}{1 - \sigma \left[\Theta_a \left(\frac{H}{\Psi} \right)^{\frac{1}{n_d}} - 1 \right]} \quad (27)$$

Dacă se urmărește și evidențierea pierderilor cu caracter mecanic se introduce lucrul mecanic specific efectiv de comprimare:

$$l_e = \frac{l_c}{\eta_m}. \quad (28)$$

Ca urmare pierderea mecanică este dată de:

$$\pi_m = |l_e| - |l_c| = (1 - \eta_m) |l_e| \quad (29)$$

astfel că:

$$\eta_m = 1 - \frac{\pi_m}{|l_e|}. \quad (30)$$

Ultima relație demonstrează că randamentul mecanic η_m crește o dată cu H [1].

Ca urmare, ecuația de bilanț exergetic devine:

$$|l_e| = |l_{T_0}| + \pi_{q_c} + \pi_{q_r} + \pi_{\Delta T} + \pi_{l_a} + \pi_{l_r} + \pi_m =$$

$$= |l_{T_0}| + \sum_{j=1}^{6} \pi_j. \quad (31)$$

Randamentul exergetic efectiv al compresorului cu piston este dat de:

$$\eta_{E_e} = \frac{l_{T_0}}{l_e} = \eta_{E_c} \cdot \eta_m = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{6} \pi_j}{|l_e|} = 1 - \sum_{j=1}^{6} \bar{\pi}'_j \quad (32)$$

unde:

$$\bar{\pi}'_j = \frac{\pi_j}{|l_e|} = \bar{\pi}_j \cdot \eta_m \quad (33)$$

reprezintă ponderea unei pierderi oarecare în l_e.

4. Expresiile pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale compresorului cu piston cu o treaptă

Pierderile datorită ireversibilității interne:

— pierderea cauzată de laminarea gazului în supapa de aspirație:

$$\pi_{l_a} = T_0 \cdot \Delta s_{l_a} = RT_0 \ln \frac{p_1}{p_a} = RT_0 \ln \frac{1}{1 - \Psi_a} \quad (34)$$

— pierderea cauzată de laminarea gazului în supapa de refulare:

$$\pi_{l_r} = T_0 \cdot \Delta s_{l_r} = RT_0 \ln \frac{p_r}{p_2} = RT_0 \ln \frac{1}{1 - \Psi_r}. \quad (35)$$

Pierderile datorită ireversibilității externe:

— pierderea cauzată de ireversibilitatea transferului de căldură la diferență finită de temperatură în timpul comprimării:

$$\pi_{q_c} = |c_n| \left(T_c - T_a - T_0 \ln \frac{T_c}{T_a} \right) \quad (36)$$

unde:

$$|c_n| = \frac{R}{k - 1} \cdot \frac{k - n_c}{n_c - 1}$$

reprezintă valoarea absolută a căldurii specifice politropice a procesului de comprimare (k — exponentul adiabatic, iar R — constanta gazului);

— pierderea cauzată de ireversibilitatea transferului de căldură la diferență finită de temperatură în timpul refulării:

$$\pi_{q_r} = \frac{k}{k - 1} R \left(T_c - T_r - T_0 \ln \frac{T_c}{T_r} \right) \quad (37)$$

— pierderea cauzată de diferența finită între temperatura de refulare și cea de aspirație:

$$\pi_{\Delta T} = \frac{k}{k-1} R \left(T_r - T_a - T_0 \ln \frac{T_r}{T_a} \right) \qquad (38)$$

5. Bilanțul exergetic al compresorului cu piston pentru aer cu o treaptă tip ECR—350

Se consideră cazul compresorului cu piston pentru aer cu o treaptă și doi cilindri tip ECR-350 fabricat de uzinele „Timpuri Noi" București caracterizat prin: $T_1 = T_0 = 288$ K, $p_1 = p_0 = 1$ bar, $p_2 = 5$ bar, $\sigma = 5\%$, $\Psi_a = 8\%$, $\Psi_r = 6\%$, $k = 1{,}4$, $R = 0{,}287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg. grd}}$, $n_c = 1{,}36$, $n_d = 1{,}31$ și $\eta_m = 82{,}8\%$.

Bilanțurile pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale compresorului cu piston ECR—350 ridicate pentru $H = 5$ sînt arătate în figura 2. Se constată următoarele:

— ponderea pierderilor interne în lucrul mecanic l_c se ridică la $\bar{\pi}_i = 6{,}1\%$ din care $\bar{\pi}_{l_a} = 3{,}5\%$ și $\bar{\pi}_{l_r} = 2{,}6\%$; ponderea pierderilor externe este sensibil mai mare și anume $\bar{\pi}_e = 26{,}15\%$ din care $\bar{\pi}_{q_c} = 1{,}92\%$, $\bar{\pi}_{q_r} = 3{,}81\%$ și $\bar{\pi}_{\Delta T} = 20{,}42\%$. Ținînd seama de aceste valori rezultă că $\eta_{E_c} = 100 - (\bar{\pi}_i + \bar{\pi}_e) = 67{,}75\%$ (fig. 2, a);

— ponderea pierderilor interne în lucrul mecanic efectiv l_e este $\bar{\pi}'_i = 5{,}05\%$ din care $\bar{\pi}'_{l_a} = 2{,}9\%$ și $\bar{\pi}'_{l_r} = 2{,}15\%$; ponderea pierderilor externe se ridică la $\bar{\pi}'_e = 21{,}67\%$ din care $\bar{\pi}'_{q_c} = 1{,}6\%$, $\bar{\pi}'_{q_r} = 3{,}16\%$ și $\bar{\pi}'_{\Delta T} = 16{,}91\%$. Adăugînd și ponderea pierderilor mecanice $\bar{\pi}'_m = 17{,}19\%$ rezultă că $\eta_{E_e} = 100 - (\bar{\pi}'_i + \bar{\pi}'_e + \bar{\pi}'_m) = 56{,}09\%$ (fig. 2, b).

6. Concluzii

Articolul are ca obiect analiza termodinamică, pe baza ireversibilității, a proceselor de lucru ale unui compresor cu piston cu o treaptă de comprimare. Prin aplicarea ecuației de bilanț exergetic și descompunerea variației de exergie a gazului în două componente, mecanică-funcție numai de presiune și termică funcție numai de temperatură, a devenit posibilă precizarea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru ale compresorului. S-a ajuns la definirea randamentului exergetic al procesului de comprimare ceea ce permite fundamentarea teoretică riguroasă a noțiunii de randament izotermic utilizat în teoria compresoarelor cu piston. Au fost evidențiate pierderile datorită ireversibilității proceselor de lucru ale compresorului cu piston pentru aer tip ECR—350 fabricat de întreprinderea „Timpuri Noi" — București.

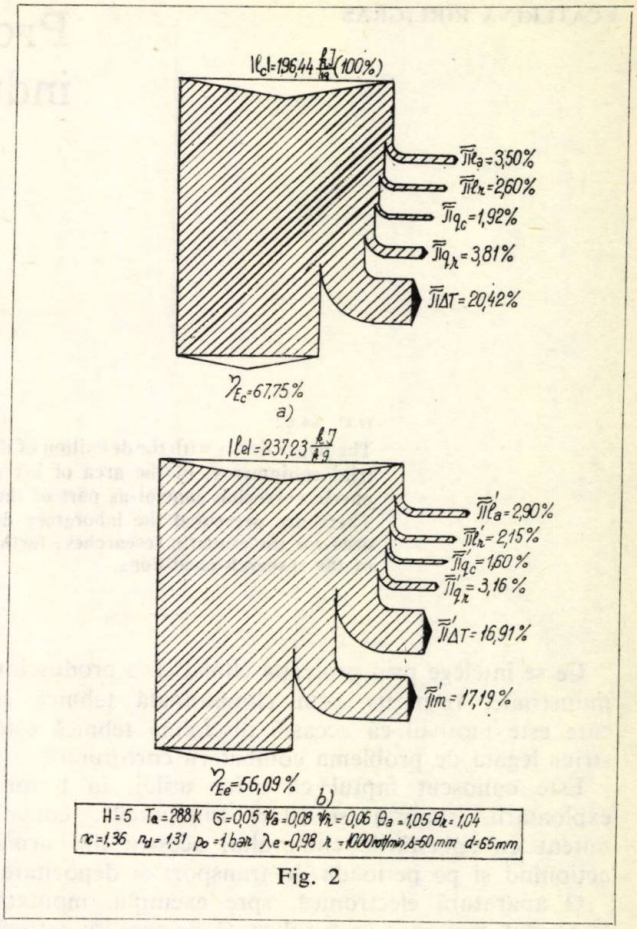
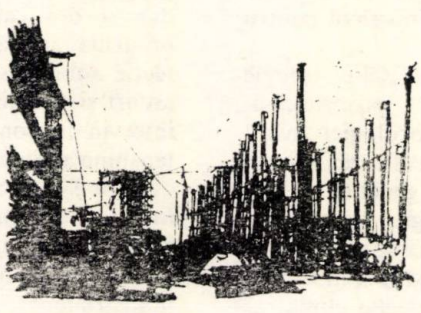


Fig. 2

Bibliografie

1. Bouché, Ch., Winterlin, K., Kolbenverdichter, Springer-Verlag, 1968.
2. Radcenco, Vs., Procese termodinamice ireversibile în compresoarele și detentoarele cu piston. Litografia inst. polit. București, 1976.
3. Radcenco, Vs., Rev. Chim., 27, nr. 7, 1976, p. 599.



ECATERINA PÎRLIGRAS

Protecţia climatică a produselor industriale

D.C. 66.02

The paper deals with the definition of the environmental protection technique for industrial equipments, of the area of her application and of the researches for athmospheric corrosion control as part of the climatic adaptation of industrial equipments. There are presented the laboratory devices and the natural wheathering conditions used for the climatic researches; further there are described the mode of application of the research conditions.

Ce se înţelege prin protecţia climatică a produselor industriale, respectiv prin climatologia tehnică şi care este motivul că această disciplină tehnică este strîns legată de problema combaterii coroziunii?

Este cunoscut faptul că orice utilaj, în timpul exploatării, suportă solicitări funcţionale, concomitent cu solicitările climatului, acestea din urmă acţionînd şi pe perioada de transport şi depozitare.

O aparatură electronică, spre exemplu, montată la bordul unei nave va fi solicitată de condiţii extrem de variate, mergînd de la frig la căldură toridă, concomitent cu o umiditate relativ ridicată şi cu prezenţa aerosolilor salini.

O instalaţie care funcţionează în climat tropical va fi solicitată de factori climatici ca temperatură şi umiditate ridicată a aerului, radiaţie solară puternică, furtuni de nisip, prezenţă de microorganisme etc. ceea ce va duce la o rapidă deteriorare a instalaţiei în cazul cînd proiectantul şi tehnologul nu au luat măsuri de protecţie a acesteia.

1. Definiţie

Rezultă că protecţia climatică şi climatologia tehnică au ca obiectiv adaptarea utilajelor industriale prin măsuri specifice consecinţa unor tehnologii specifice, pentru a le garanta performanţe la nivelul parametrilor proiectaţi, pe durata de funcţionare scontată, atunci cînd instalaţiile sau utilajele sînt solicitate să funcţioneze în climate severe caracterizate prin factori diferiţi de cei luaţi în calcul pentru execuţia curentă.

Trebuie să deosebim noţiunea de „Climatologie tehnică" de aceea de „Climatologie" propriu-zisă. Climatologia este o ramură a meteorologiei avînd ca obiectiv descrierea, formarea şi clasificarea climatelor pe glob în funcţie de procesele genetice şi factorii geografici, pe cînd Climatologia tehnică se preocupă de studiul influenţei factorilor climatici asupra materialelor şi produselor industriale în scopul aplicării unor măsuri adecvate de protecţie climatică pentru a le asigura o durată de viaţă la un nivel calitativ raţional din punct de vedere tehnico-economic.

Interacţiunea dintre un produs care reprezintă de fapt un complex de soluţii tehnice şi factorii climatici necesită, pentru a fi studiată şi rezolvată, aplicarea mai multor discipline dintre care amintim: chimia fizică, coroziunea, chimia macromoleculară, electricitatea, biologia, meteorologia etc.

Considerată la scară internaţională, tehnica protecţiei climatice — respectiv climatologia tehnică — a apărut în perioada celui de-al doilea război mondial iar în ţara noastră are o vechime de circa două decenii. Adaptarea produselor şi instalaţiilor, prin măsuri de protecţie climatică, s-a impus cu deosebire datorită procesului de industrializare a ţărilor din zona tropicală, unde factorii climatici, ca: umiditate, temperatură, radiaţie solară, prezenţa microorganismelor etc. au o deosebită intensitate.

2. Domeniu de aplicare

Nu întîmplător primul domeniu în care s-a constatat necesitatea protecţiei climatice a fost cel al industriei electrotehnice; echipamentul electrotehnic — care constituie de altfel elementul ce dă viaţă oricărei instalaţii — este deosebit de sensibil la căldura umedă pe de o parte, iar pe de altă parte acest echipament este deosebit de complex.

Echipamentul electric este sensibil la umiditate atît din cauza materialelor electroizolante, ale căror performanţe sînt defavorabil influenţate de aceasta, dar şi din cauza defecţiunilor mecanice apărute în urma aplicării unei tehnologii incorecte de protecţie anticorosivă a reperelor metalice. De exemplu, arcuri şi pîrghii din oţel, miezuri magnetice etc, care intervin în construcţia aparatajului electric de joasă tensiune montat în tablourile de comandă.

Uşor s-a constatat că aspectele ce se cer rezolvate în electrotehnică privind adaptarea climatică se regăsesc în majoritate, în industria constructoare de maşini şi, mai departe, în construcţia instalaţiilor industriale.

Este cunoscut faptul că aproximativ 80% din construcţiile metalice se exploatează în atmosferă şi că o mare parte din pierderile cauzate de coroziune se datoresc coroziunii atmosferice. Ne referim nu numai la pierderile directe ci şi la cheltuielile rezultate din repararea defectărilor cauzate de coroziune, din înlocuirea aparatajului defect, la pierderile aferente scăderii calităţii produselor finite ca urmare a contactului cu compuşii de coroziune etc.

Rezultă că între măsurile de protecţie climatică, cele referitoare la protejarea metalelor faţă de coroziunea atmosferică reprezintă un domeniu de deosebită importanţă.

Un alt domeniu al protecţiei climatice este acela al protecţiei materialelor nemetalice cu rol funcţional electrotehnic, mecanic sau ambele, ca: materiale plastice, elastomeri, răşini, lacuri, materiale lemnoase, textile. Desigur, în cazul acestor materiale, aspectele esenţiale ale protecţiei constau în îmbunătăţirea rezistenţei lor la îmbătrînirea cauzată de radiaţiile solare şi de temperatura ridicată, ca şi degradările cauzate de dezvoltarea microorganismelor specifice zonelor tropicale. Protejarea materialelor nemetalice — de tipul celor arătate — implică intervenţii în compoziţia şi structura lor, nefiind posibilă numai aplicarea unor procedee de protecţie a suprafeţelor ca în cazul metalelor.

Trebuie subliniată, în acest domeniu, întrepătrunderea dintre măsurile de protecţie climatică a materialelor nemetalice faţă de acţiunea microorganismelor tropicale şi problema combaterii biodeteriorării.

Revenind la celălalt domeniu, cel referitor la protecţia climatică a metalelor faţă de coroziunea atmosferică din zonele cu climate severe, în special cel tropical, este cazul să fie subliniată existenţa unor preocupări comune cu problema combaterii coroziunii metalelor.

De asemenea, trebuie, menţionat că adeseori la stabilirea măsurilor de protecţie anticorosivă, în cadrul climatizării produsului respectiv, este necesar să se ţină seama şi de prezenţa aerosolilor salini sau de gazele industriale, factori cu agresivitate mult mai accentuată într-un climat tropical-umed comparativ cu climatul temperat.

3. Preocupări de combatere a coroziunii în cadrul protecţiei climatice a produselor industriale

Referindu-ne la preocupările în domeniul protecţiei climatice care vizează combaterea coroziunii metalelor cauzată de agenţii atmosferici specifici climatelor severe, în special cel tropical, subliniem că aspectele abordate sînt de o mare diversitate şi că, numeroase cercetări efectuate şi soluţii stabilite sînt rezultatul colaborării cu unităţi de cercetare, de proiectare sau cu întreprinderi industriale din cadrul a numeroase departamente industriale, în primul rînd al industriei chimice.

3.1. *Protecţiile anticorosive aplicate în cadrul măsurilor de protecţie climatică sînt:* protecţii anticorosive cu caracter permanent şi protecţii anticorosive cu caracter temporar.

În cazul protecţiilor permanente, o preocupare principală ţinînd seama de extinderea aplicabilităţii lor, o au protecţiile cu pelicule organice realizate cu materiale de vopsire pe suprafeţe pregătite adecva prin sablare sau fosfatare şi grund reactiv (acesta din urmă în special cînd sistemul de vopsire nu include un grund anticorosiv).

Prin colaborare cu Centrul de cercetări protecţii anticorosive, lacuri şi vopsele şi întreprinderea Policolor s-au stabilit diferite tehnologii de vopsire şi s-au selecţionat materiale cu eficienţă anticorosivă în climate tropicale ca de exemplu: sisteme de uscare la cuptor (cele pe bază de răşini alchido-melaminice, epoxidice sau acrilice aplicate pe suprafeţe sablate sau fosfatate) sau sisteme de uscare la aer (pe bază de răşini epoxidice esterificate, poliuretanice, alchido-acrilice, copolimeri vinilici aplicate pe suprafeţe sablate şi tratate cu grunduri reactive sau pasivante).

Indiferent de tehnica de aplicare (pulverizare, electroforeză sau vopsire în cîmp electrostatic), grosimea totală a stratului aplicat este de circa 100 μm.

În prezent, atît la nivel mondial cît şi în ţara noastră, sînt în curs cercetări pentru acoperirea cu materiale plastice pulverulente (cercetări ce au ca obiectiv elaborarea de materiale, de tehnologii şi de utilaje) care, după cum se ştie, permit protecţii cu bună eficienţă, în special, pentru climate cu agresivitate deosebit de accentuată, pentru autoturisme etc.

Dintre protecţiile prin acoperiri metalice, preocupările noastre au avut şi au ca obiect cercetarea naturii acoperirilor, tehnologia de depunere, stabilirea grosimii optime pentru obţinerea unor protecţii cu eficienţă corespunzătoare în funcţie de scopul urmărit şi de exploatarea utilajului în climat cald—umed, cu sau fără prezenţa aerosolilor salini sau a impurificărilor industriali. De exemplu:

Acoperiri galvanice

— Acoperirile Cu—Ni—Cr depuse în sistemul clasic sau în sistemul Ni mat — Cu—Ni lucios — Cr; s-a stabilit că în cazul pieselor expuse direct intemperiilor se impune o grosime de circa 50 μm, pe cînd pentru cele montate pe utilaje ce funcţionează în încăperi închise este suficientă grosimea de 20 μm.

— Înlocuirea depunerilor de zinc cu cadmiu (urmată de dehidrogenare) pasivat; înlocuirea depunerii de Ag cu depunere de aliaj Sn—Ni, sau prin acoperire cu staniu etc.

— Stabilirea eficienţei protecţiei aliajelor de aluminiu prin eloxare la anumită grosime urmată de acoperire prin vopsire cu sisteme epoxidice-esterificate.

Acoperiri prin metalizare la cald

S-a studiat, în special, zincarea termică simplă sau urmată de vopsire aplicată elementelor de construcţii metalice sau utilajelor agricole pentru produse exportate în ţările cu climat tropical-umed.

Protecţiile temporare reprezintă, de asemenea, o preocupare importantă în cercetările noastre, în special, pentru protecţiile anticorosive pe perioada de transport maritim sau de depozitare pentru părţi din utilaje ce nu se protejează sau pentru piese de schimb. Citäm, de exemplu: peliculele obţinute cu produsul C2—o unsoare de Ba—Al aditivată cu o amidă a acidului oleic, folosirea unsorii anticorosive U 100 AR sau utilizarea unui sistem combinat,

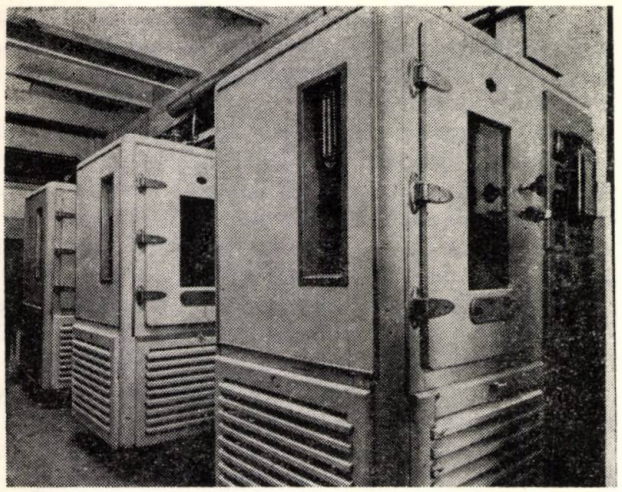


Fig. 1. Baterie de camere climatice pentru condiționare la căldură-umedă.
— T°,C =25–55 — UR,% =40—95

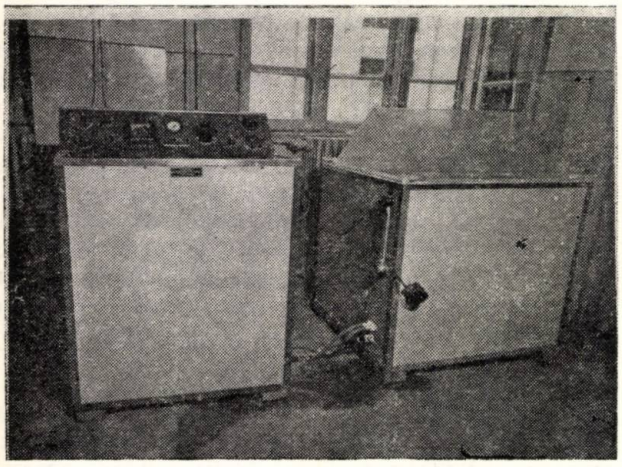


Fig. 2. Cameră de încercare a rezistenței la coroziune în ceață salină.
Conc. NaCl% =5 — T°,C =25 – 40 — UR,% =90—95

spălare cu lichid S1 (ulei mineral aditivat cu diamina alchilpropilenică a acidului oleic), urmată de conservare cu peliculă C2 și ambalare cu hîrtii cu inhibitori volatili (Dichan), sistem care asigură o eficiență a protecției anticorosive pe perioadă de circa 2 1/2 ani pentru produsele exportate în țări tropicale.

Peliculele detașabile rămîn încă materiale de mare necesitate, dar de care nu dispunem nici pentru cercetări nici pentru aplicare.

3.2. *Mijloace de cercetare*

Cercetările pentru stabilirea celor mai adecvate măsuri de protecție climatică se execută în laborator, în utilaje de condiționare care permit reproductibilitatea unor condiții standard de lucru respectiv aprecierea comparativă a obiectului (material sau tehnologie) studiat. În general, aceste utilaje reproduc unul sau doi factori climatici, ceea ce, deși nu permite verificarea performanțelor produsului față de solicitările complexe ale mediului natural, ne dă o imagine asupra unor eventuale sensibilități care pot duce la degradarea materialului, tehnologiei sau a produsului în timpul exploatării în climate severe.

Față de încercările de laborator, care sînt reproductibile și permit comparații, fiind totodată accelerate și accesibile, încercările în condiții de climat natural „in situ" au avantajul unor concluzii reale, dar nu sînt reproductibile decît pentru același loc și concomitent, din cauza interdependenței inevitabile a factorilor climatici naturali. Aceste încercări confirmă rezultatele și tendințele constatate în laborator, prin exercitarea separată, analitică a anumitor factori climatici.

În laboratoarele Institutului de cercetări pentru industria electrotehnică (ICPE) există camere de căldură umedă de ceață salină, de încercare la agresivități chimice (SO_2, clor, oxizi de azot, amoniac) de încercare la acțiunea microorganismelor și evident, aparatură de control a parametrilor urmăriți, electrici, mecanici, aspect etc. (fig. 1, 2, 3).

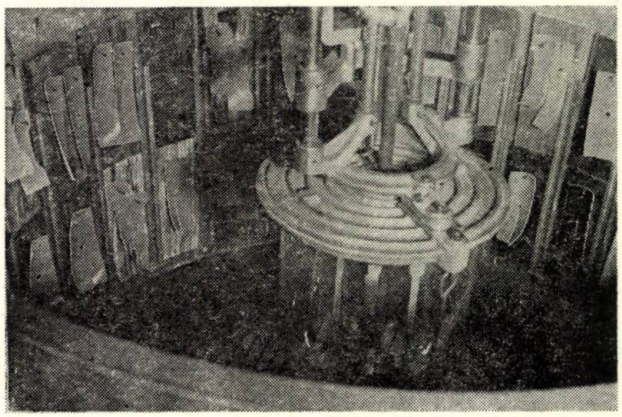


Fig. 3. Dataliu (sursă de radiație) din camera de încercare la radiații solare artificiale.
— T°C =55–65 — λ, nm =350—7000 Iradiere totală, cal./cm²/min =1,3

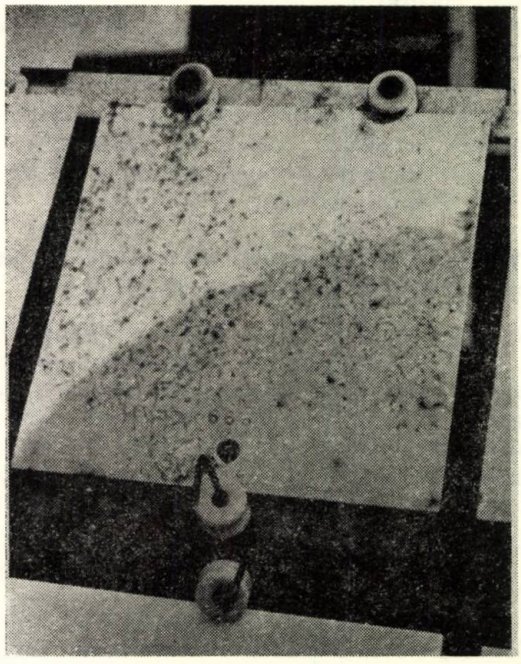


Fig. 4. Detaliu de prindere a epruvetelor metalice protejate, expuse pe stative în stații climatice ICPE (se observă că la fixare se ridică contactul metal-metal folosind izolatori de porțelan).

O bună parte din dotare s-a realizat prin autoutilare camere de ceață salină, de încercări în atmosferă cu agresivități chimice, instalație de încercare la radiații solare, aparat pentru determinarea grosimii de strat depus galvanic (principiul metodei coulometrice).

De asemenea, ICPE dispune de patru stații în climat natural amplasate în cîteva puncte cu agresivități specifice: climat marin, climat rural, climat montan și climat industrial (fig. 4 și 5). Măsurători comparative pe o durată de 5 ani asupra agresivității celor patru puncte, din punctul de vedere al coroziunii tablei de oțel TDA, au stabilit următoarea ordine crescîndă: Sinaia, Fundulea, Agigea, Hunedoara, pe cînd în cazul zincului ordinea a fost Agigea, Sinaia, Fundulea, pe același nivel, diferențiată și mai agresivă fiind atmosfera de la Hunedoara.

Rezultatele cercetărilor climatice din laboratoare și din stații constituie un fond prețios de cunoștințe care stau la baza normelor de protecție climatică și care constituie sursa de observații pe care se bazează recomandările practice de protecție climatică date uzinelor care produc utilaje industriale și instalații destinate a funcționa în climate severe.

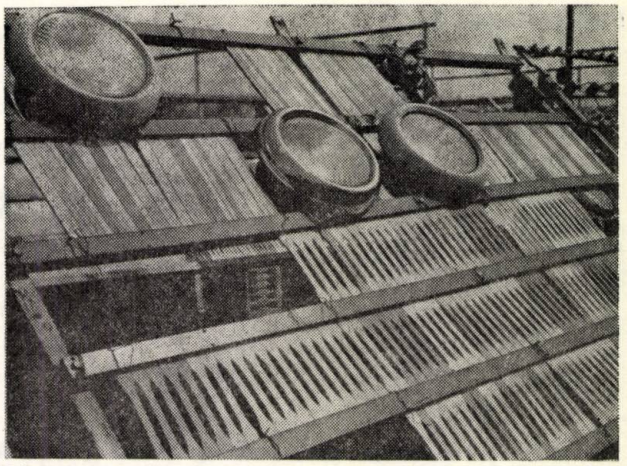


Fig. 5. Detaliu de prindere a epruvetelor din materiale plastice rigide expuse în stații climatice ICPE.

Concluzii

Măsurile de protecție contra coroziunii atmosferice au reprezentat o mare pondere (circa 65%) din valoarea totală a acestora, ceea ce demonstrează în mod evident, importanța și locul pe care îl au procedeele de combatere a coroziunii atmosferice în cadrul măsurilor de protecție climatică aplicate produselor destinate să funcționeze în climate severe.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A 5 ß-ANDROSTAN-3 α, 6α-DIOL 17-ONEI

BREVET R.S.R. NR. 59991

Invenția se referă la un procedeu de preparare a 5ß-androstan-3α,-6α-diol-17-onei prin aducerea în reacție a 3α, 6α, 20-triacetoxipregnan cu agenți de hidroliză cunoscuți. Produsul de reacție este supus acetilării după procedee cunoscute la temperatura de 30. . .35°C, cu un timp de reacție de 3 h și presiune normală, obținîndu-se 3α, 6α, diacetoxipregnan-17α-01—20-onă care este trecută sub formă de oximă, după metoda cunoscute la temperatura de fierbere a solventului timp de 2 ore. Oxima obținută se supune unei transpoziții Beckmann, iar produsul de reacție se hidrolizează.

Avantajele invenției:

— se folosește o materie primă mai ușor accesibilă;

— se evită fazele de purificare a intermediarilor, cît și a produsului finit;

— se asigură obținerea unui produs finit pur și cu randamente bune prin realizarea unor transformări chimice aproape cantitative.

Dosar nr. 65038
Data înregistrării: 20.11.1970
Data publicării: 25.03.1976

Int. cl.: C 07 C 167/00
C.: 12 o, 25/04
Titular:

Autori:
Chim. Nicolae Ștefan Bodor
Chim. Ottnar Carol Mantsch

Întreprinderea de medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca

PETRE MĂRCUȚĂ

Investigații privind posibilitatea de reținere prin schimb ionic a compusului *p*-Rosanilina—CH_2O—SO_2

D.C. 661.183.12:547.632.6

The paper, starting from the premise advanced in literature, that in a *p*-Rosaniline-CH_2O — SO_2 reaction a compound is being formed up of the sulfonic acid type, puts forward a method to retain it through ion exchange in order to be able to reuse the *p*-Rosaniline reagent with the SO_2 automatic colorimetric analyser.

Din studiile asupra mecanismului de reacție dintre *p*-Rosanilină — formaldehidă și bioxid de sulf rezultă că varianta cea mai posibilă este cea a formării unui compus de tipul acid ω-sulfonic [1].

Pornind de la această premisă se poate presupune că un astfel de compus va putea fi reținut prin schimb ionic.

Lucrarea de față are ca scop verificarea acestei presupuneri.

Partea experimentală

— Reactivi Merck p.a.

— *p*-Rosanilină Harleco (purificată cf. Scaringelli și al.).

— Rășini schimbătoare de ioni — anioniți puternic bazici formă Cl^- de puritate analitică.

Concentrațiile și modul de preparare a soluțiilor de *p*-Rosanilină și CH_2O au fost cele propuse de Scaringelli [2]. Cele două soluții au fost amestecate și diluate înainte de utilizare pentru a forma un reactiv unitar avînd următoarele caracteristici: concentrația de *p*-Rosanilină 1.10^{-4} M concentrația de CH_2O 5.10^{-3} M și *p*H-1,65.

Aparatură

— Spectrofotometru monofascicul Spekol Carl Zeiss Iena.

— Spectrofotometru dublufascicul înregistrator SP-1800 Pye Unicam.

— *p*H—mV metru Orion 801.

— Înregistrator, pompă de reactiv, termostat, materiale de laborator.

Pentru a se urmări comportamentul reactivului *p*-Rosanilină —CH_2O tratat cu SO_2, față de un anionit s-a montat o instalație a cărei schemă este dată în figura 1. Instalația a fost concepută pentru a se putea urmări separat, în timp, atît densitatea

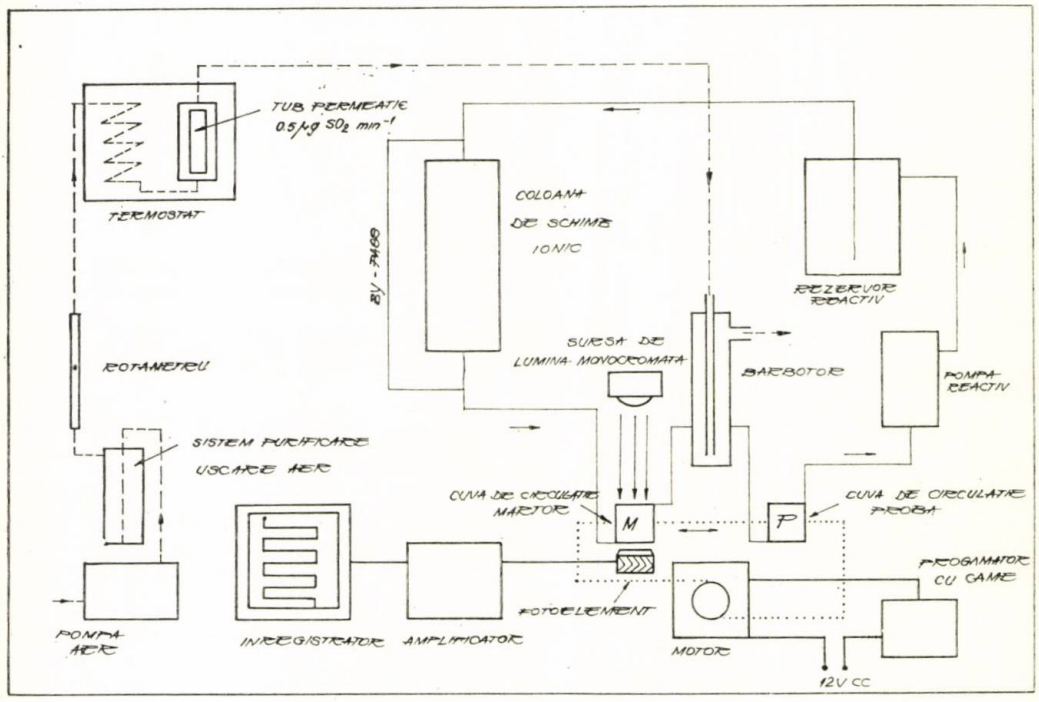


Fig. 1

optică a reactivului *p*-Rosanilină-CH_2O cît şi cea a compusului format în urma reacţiei cu amestecul SO_2-aer. Pentru aceasta s-a realizat un montaj electromecanic, comandat de un programator cu came, astfel că la fiecare 2,5 min în fasciculul de lumină a spectrofotometrului Speckol (λ 548 nm) s-au introdus alternativ cuvele de circulaţie (1 cm) prin care treceau cele două soluţii. Semnalul a fost înregistrat astfel că la fiecare oră s-au obţinut separat cîte 12 valori ale densităţii optice a reactivului, respectiv a compusului reactiv —SO_2. S-a considerat necesar urmărirea separată a densităţilor optice a reactivului şi a compusului reactiv —SO_2 ţinînd seama pe de o parte de faptul că reactivul este recirculat în mod continuu prin instalaţie şi pe de altă parte că prin urmărirea densităţii optice a reactivului se poate pune în evidenţă fenomenul de reţinere prin schimb ionic a compusului reactiv—SO_2, precum şi eficienţa acestuia.

În prima fază de experimentare volumul total de reactiv a fost de 250 cm^3 iar debitul pompei de reactiv de 2,5 $cm^3\ min^{-1}$. Ţinînd seama de aceşti doi factori după 100 min prin instalaţie circulă un volum de reactiv egal cu volumul întregului sistem. Acest interval de timp a fost considerat un ciclu.

Amestecul de SO_2-aer a fost obţinut prin utilizarea ca sursă de SO_2 a unui tub de permeaţie avînd o viteză de difuziune de 0,5 $\mu g\ min^{-1}$ şi a unui sistem de diluţie a gazelor [3] astfel că în final aerul barbotat a avut un conţinut de SO_2 corespunzător unei concentraţii de 500 $\mu g\ m^{-3}$. Ţinînd seama că raportul SO_2-reactiv este păstrat constant 0,5:2,5 μg/ml este normal ca valoarea diferenţei densităţilor optice a reactivului şi compusului să rămînă constantă. Această valoare a fost considerată ca „eficienţă a reactivului".

Pentru început s-a urmărit efectul produs de recircularea reactivului asupra reacţiei acestuia cu amestecul SO_2-aer. Rezultatele experimentale sînt reprezentate în figura 2.

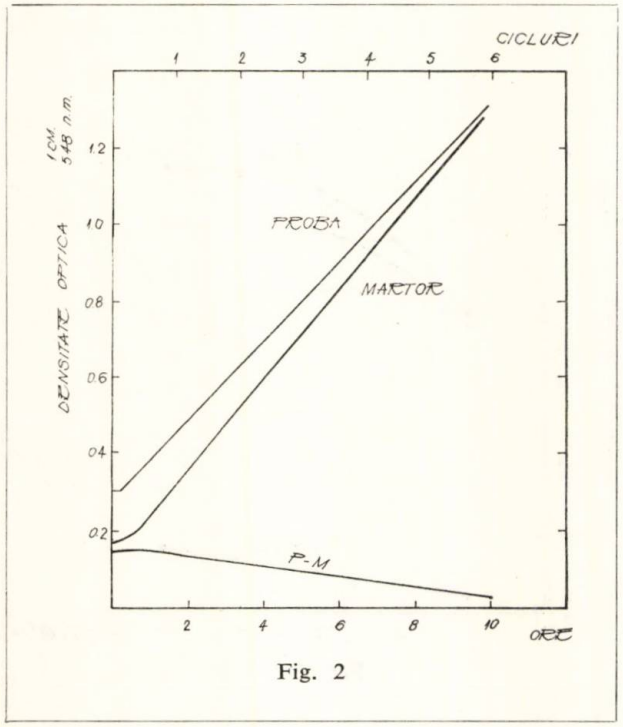


Fig. 2

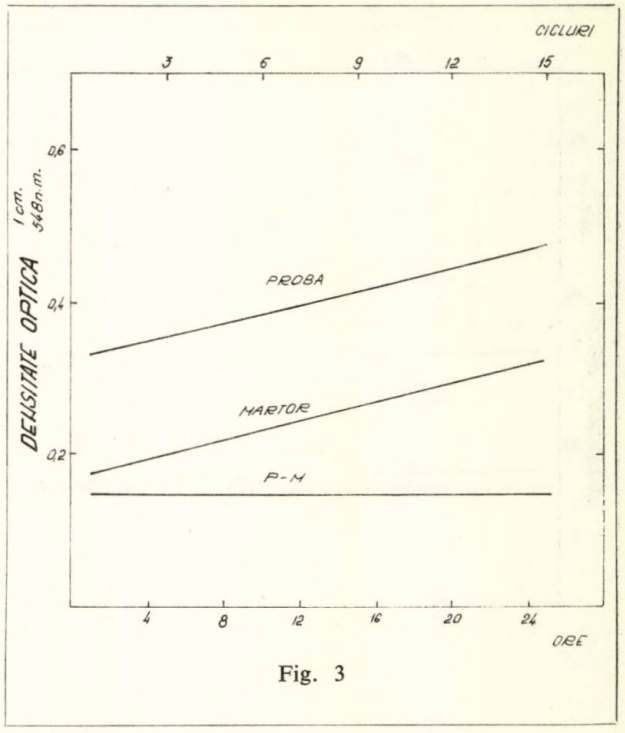


Fig. 3

Analiza variaţiei valorilor densităţilor optice în timpul desfăşurării experimentărilor arată că:

— densitatea optică a martorului (M) creşte rapid ajungînd de circa 4 ori mai mare după numai 3 cicluri;

— diferenţa densităţilor optice a probei faţă de martor (P—M), respectiv, „eficienţa reactivului" scade ajungînd cu circa 50% mai mică după numai 3 cicluri.

În continuare, menţinînd parametrii instalaţiei neschimbaţi, s-a repetat experimentarea introducînd în sistem o coloană cu 17,5 cm^3 Dowex 21 K spălat în prealabil cu 500 ml reactiv.

Caracteristicile coloanei au fost *d.i.* = 0,8 cm, *h* = = 35 cm, şi viteza aparentă de trecere 1,25 cm. min^{-1}.

Rezultatele obţinute în urma acestei experimentări sînt prezentate în figura 3.

Din analiza datelor se vede că după 14 cicluri reactivul îşi păstrează „eficienţa" nemodificată (*P—M* = 0,15 ± 0,01) deşi extincţia martorului (*M*) a crescut cu 50%. Rezultate similare au fost obţinute atît în cazul intercalării coloanei în instalaţie înainte, cît şi după rezervorul de reactiv. Se poate afirma, prin compararea datelor obţinute în absenţa sau prezenţa coloanei cu schimbător de ioni că introducerea acesteia duce la reţinerea produşilor de reacţie fără ca „eficienţa reactivului" să scadă. Creşterea extincţiei martorului şi a probei pot fi explicate printr-o slabă eficienţă de reţinere a coloanei. Considerînd că eficienţa slabă poate fi datorată fie răşinii, fie parametrilor procesului de schimb s-au făcut în continuare experimentări în scopul alegerii unor condiţii mai bune de lucru.

Pentru aceasta dintr-un lot de anioniţi puternic bazici formă Cl^-, respectiv:

Duolite A 101 D; Duolite A 102 D;

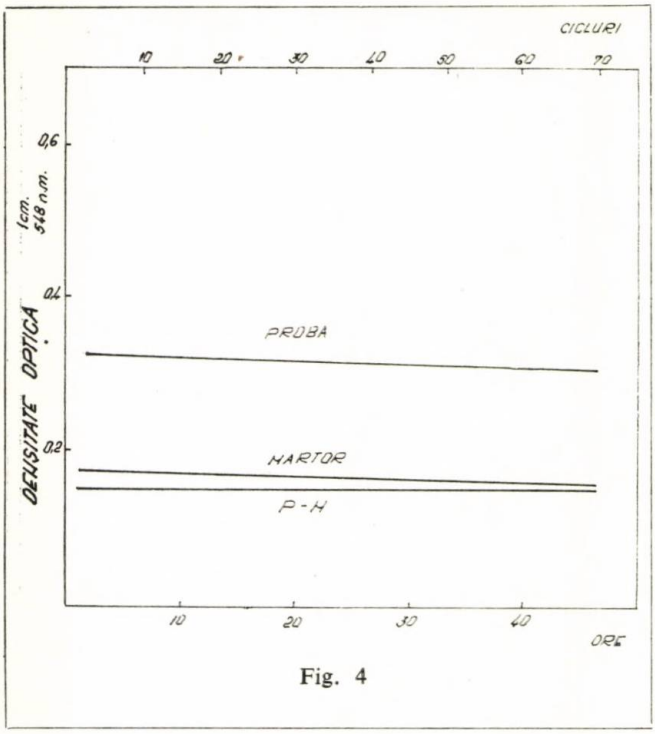


Fig. 4

Duolite S 30 D ; Duolite A 2 ; Duolite A 6 ; Duolite A 7 ; Amberlite L.R.—4 B; Dowex 1×10; Dowex 1×8 50/100 ; Dowex 1×8 100/200; Dowex 1×4; Dowex 1×1;

s-a încercat selectarea celui cu parametrii optimi. Drept criteriu de selectare s-a ales acel al măsurării cantităţilor de reactiv, respectiv de compus cu SO_2 reţinute pe răşină.

În acest scop volume egale de răşină (5 cm^3) au fost introduse şi menţinute sub agitare timp de 24 ore în 125 cm^3 de reactiv *p*-Rosanilină CH_2O şi respectiv *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2. În acest din urmă caz concentraţia de SO_2 a fost de 1 $\mu g\ cm^{-3}$. S-au măsurat densităţile optice în cuvă de 1 cm la 548 nm faţă de apă.

În paralel s-au făcut citiri şi pentru reactiv şi reactiv cu SO_2 neamestecate cu schimbători. Comparînd rezultatele măsurătorilor s-au selectat răşinile care au reţinut cantităţi mari de compus *p*-Rosanilină — CH_2O—SO_2 şi cantităţi mici de reactiv *p*-Rosanilină — CH_2O. După cum era de aşteptat ţinînd seama de tipul de compus ce trebuie reţinut s-au prezentat ca optimi anioniţii cu grad de porozitate mărită.

Pentru experimentări ulterioare a fost reţinut şi folosit schimbătorul de tip Dowex 1×1.

Pentru determinarea parametrilor optimi de schimb s-a realizat un sistem rezervor de soluţie (*p*-Rosanilinină — CH_2O—SO_2) — pompă dozatoare — coloană de schimb ($d \cdot i \cdot$ = 0,8 cm, h = 4 cm, V = 2 cm^3) cuvă de circulaţie, spectrofotometru înregistrator. Folosind acest montaj s-au înregistrat densităţile optice la 548 nm pentru diferite debite de trecere a reactivului în domeniul 0,5—20 $cm^3\ min^{-1}$ (1—40 $cm \cdot min^{-1}$).

Din înregistrări a reieşit că reţinerea este satisfăcătoare în domeniul 0,5—5 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (1—10 $cm \cdot min^{-1}$).

În continuare folosind un sistem în circuit închis format dintr-un vas cu soluţie (*p*-rosanilină —CH_2O—SO_2), agitator magnetic, pompă de reactiv, cuvă de circulaţie şi spectrofotometru înregistrator, s-a încercat determinarea timpului optim, de contact răşină — soluţie, pentru realizarea schimbului. Adăugînd în soluţie răşină agitînd amestecul şi măsurînd continuu densitatea optică s-a stabilit că aceasta scade şi devine practic constantă după circa 5 min.

Ţinînd seama de cele de mai sus, s-a repetat experimentul de reţinere prin schimb ionic a compusului *p*-Rosanilină —CH_2O—SO_2. Pentru aceasta, în scopul obţinerii unei eficienţe maxime de reţinere în instalaţia schematizată în figura 1 s-a introdus o coloană cu Dowex 1×1 ($d \cdot i \cdot$ = 3 cm, h = 14 cm, V = = 100 cm^3, viteza aparentă de trecere 0,35 cm. min^{-1}). Volumul de reactiv al sistemului a fost de 100 cm^3 astfel că ţinînd seama de debitul de recirculare (2,5 cm^3, min^{-1}), un ciclu s-a realizat la fiecare 40 min. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 4.

Densitatea optică a martorului (M) scade continuu astfel că după 70 de cicluri (46 de ore) aceasta are o valoare de 10% mai mică decît cea iniţială.

În tot acest timp „eficienţa" reactivului (P—M) rămîne neschimbată (0,15 ± 0,01). Menţinînd constantă concentraţia de SO_2 şi viteza de circulaţie a reactivului şi presupunînd şi în continuare o scădere liniară în timp, concentraţia martorului va avea 0,5 din valoarea iniţială după circa 350 de cicluri.

În metoda recomandată de Scaringelli se arată că domeniul optim de reacţie se întinde pînă la o concentraţie de SO_2 de 2×10^{-5}— M pentru o concentraţie de *p*-Rosanilină de circa 1×10^{-4} M.

Pornind de la aceste date s-a încercat urmărirea eficienţei reacţiei în condiţiile reducerii concentraţiei

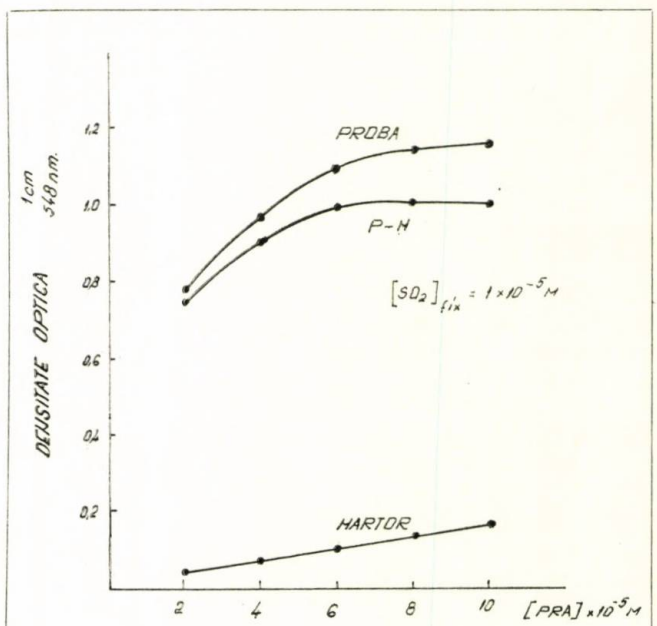


Fig. 5

de *p*-Rosanilină. Din măsurătorile efectuate, măsurători a căror rezultate sînt prezentate în figura 5 se vede că eficienţa reacţiei (P—M) nu este afectată semnificativ chiar la o reducere de 50% a concentraţiei de *p*-Rosanilină. Acest fapt permite să se considere că în cazul reţinerii prin schimb ionic a compusului *p*-Rosanilină —CH_2O—SO_2, reactivul poate fi reutilizat în condiţii optime pînă la scăderea concentraţiei sale cu 40—50% faţă de valoarea iniţială.

Experimentările privitoare la reţinerea prin schimb ionic a fost încercat şi pe o serie de compuşi azoici propuşi ca reactivi pentru bioxidul de sulf (4, 5, 6). Rezultatele au fost similare cu cele obţinute în cazul *p*-Rosanilinei.

În continuare într-o altă experimentare s-a încercat recuperarea de pe răşină a compusului reţinut.

În acest scop prin 5 cm^3 Dowex 1 × 1 s-au trecut 250 cm^3 reactiv *p*-Rosanilină—CH_2O tratat cu SO_2. Concentraţia în SO_2 a fost de 2 $\mu g/cm^3$ soluţie.

Răşina a fost eluată cu o soluţie alcoolică de H_2SO_4 1M (5% etanol). Eluatul a fost adus sub control instrumental la *p*H-1,65 şi i s-a trasat spectrul de absorbţie faţă de apă. În paralel s-au trasat spectrele unor soluţii de *p*-Rosanilină—CH_2O/apă şi *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2/apă aduse la *p*H—1,65. Din figura 6 se poate vedea similitudinea maximelor de absorbţie ale eluatului şi compusului *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2 fapt care ne face să credem că este vorba de unul şi acelaşi compus.

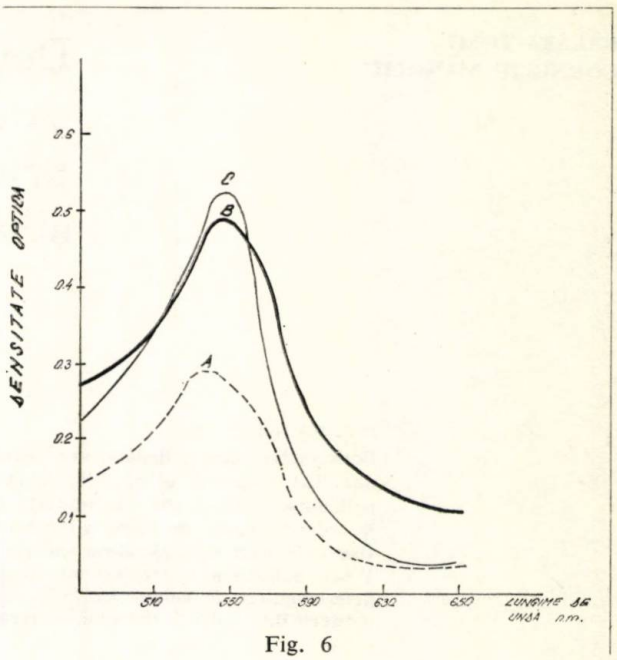


Fig. 6

Concluzii

— Compusul colorat obţinut în reacţia *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2 poate fi reţinut pe un anionit fără ca reactivitatea amestecului *p*-Rosanilină—CH_2O să fie afectată semnificativ.

— Spectrul de absorbţie al compusului eluat de pe răşină prezintă mari asemănări cu cel al compusului format în reacţia *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2, fapt care alături de reţinerea pe un anionit concordă cu varianta de mecanism de reacţie ce presupune formarea unui compus de tip acid ω sulfonic.

— Practic folosirea unei coloane de reţinere a compusului *p*-Rosanilină—CH_2O—SO_2 pe un anionit poate reduce mult volumul de reactiv necesar într-un analizor de SO_2 colorimetric mărindu-i astfel autonomia de funcţionare. Alegerea parametrilor de funcţionare ai coloanei, este o problemă specifică fiecărui tip de analizor funcţie de debitul de reactiv şi de domeniul de măsură.

Bibliografie

1. Nauman, R. V., West, P. W., Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1308.
2. Scaringelli, F. P., Salztman, B. E., Frey, S. A., Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1709.
3. Nelson, G. O., Controlled test Atmospheres. Principles and Techniques, Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1971.
4. Baiulescu, G. E., Mărcuţă, P. C., Marinescu, D. M., Intern. J. Environ. Anal. Chem. **2**, 1973, p. 203.
5. Baiulescu, G. E., Mărcuţă P. C., Rev. Chim. **24**, 1973, p. 643.
6. Mărcuţă, P. C., Meteorology and Hydrology, **1**, 1974, p. 103.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A RĂŞINILOR UREOFORMALDEHIDFURFURILICE

BREVET R.S.R. NR. 60253

Invenţia se referă la un procedeu pentru fabricarea răşinilor ureoformaldehidfurfurilice, cu o gamă largă de utilizări şi anume ca lianţi pentru confecţionarea formelor şi miezurilor de turnătorie, ca adezivi pentru obţinerea abrazivilor pe suport, adezivi şi lianţi, cu alte aplicaţii industriale.

Procedeul constă în obţinerea unui policondensat ureeoformaldehidic, care apoi se supune condensării cu alcool furfurilic. Precondensatele se realizează la un raport molar uree: formaldehidă cuprins între 1:2 şi 1:2,5 în prezenţa unei substanţe-tampon. Precondensatul este neutralizat şi concentrat sub vacuum, iar în faza următoare este condensat cu alcool furfurilic.

Dosar nr.: 74 220
Data înregistrării: 19.03.1973
Data publicării: 30.03.1976
Int. cl.: C 08 G 12/42
Cl.: 39 c, 5

Autori:
Chim. Jurgen Stenzel
Ing. Iosif Gros

Titular:
Combinatul chimic-Victoria,
Oraşul Victoria

BĂLAȘA TOMI
CORNELIU MANOLIU

Determinarea Pd și a Na din catalizatori pe suport de alumină, prin spectrofotometrie de absorbție și emisie atomică în flacără

D.C. 543.41:546.98:546.33

Both sodium and palladium are suited to determinations in flame. Sodium determination is carried out when the sample is solubilized in hot hydrochloric acid. When palladium determination is wanted, the sample is previously calcined at 1100°C in order to change the alumina into an α-alumina sparingly soluble, and then extracting palladium with nitrohydrochloric acid.
When palladium concentrations range between 0.1—1% the relative error in determinations is below ±2.75%. As about sodium, for its concentrations ranged between 0.05—0.5% the relative error is below ±1%.

La catalizatorii de paladiu, cu un conținut de 0,1 pînă la 1,0 g Pd %, este necesară atît determinarea conținutului în paladiu cît și a conținutului în sodiu.

Spectrofotometria de absorbție atomică este o metodă analitică instrumentală, care se pretează foarte bine la determinarea paladiului, deoarece determinarea sa este practic lipsită de interferențe. Numai prezența simultană a metalelor nobile poate afecta determinarea paladiului [1—3], ceea ce nu este cazul aici. De asemenea cantități mari de aluminiu, calciu, nichel și fier pot produce interferențe [1, 4], ceea ce de asemenea nu poate afecta determinarea de față, deoarece solubilizarea paladiului se conduce de așa manieră încît practic să nu intre aluminiu în soluție. Un alt avantaj al metodei constă într-o precizie ridicată în comparație cu alte metode uzuale de determinare a paladiului [5].

În ceea ce privește metoda de determinare a sodiului în emisie atomică în flacără, aceasta este deja foarte binecunoscută [7—8], încît nu prezintă nici un fel de dificultăți exceptînd pericolul contaminării care se poate face foarte ușor atît din reactivii folosiți, cît și în special dintr-o aparatură de laborator necorespunzătoare.

Pentru determinarea paladiului, din multitudinea de linii spectrale de rezonanță de la 244,78; 247,64; 276,31; 340,46; 324,27; 363,47 și 361,00 nm [6], din care cea mai sensibilă este linia de la 244,79 nm, s-a ales linia de la 276,31 nm, a treia în ordinea „sensibilității" deoarece, așa cum s-a arătat, sînt de determinat cantități mari de paladiu, între 0,1 și 1,0 g%, înlăturîndu-se astfel necesitatea unor diluări succesive ale probelor de fotometrat, diluări care pot aduce după sine erori.

Pentru sodiu s-a folosit lungimea de undă de la 589,00 nm, cea mai frecvent folosită.

Partea experimentală

Aparatura folosită

Spectrofotometru SP 90 A UNICAM prevăzut cu arzător liniar pentru absorbție și arzător de tip Mecker pentru emisie, ambele pentru aer—acetilenă
Compresor pentru aer SP 93
Înregistrator SP 22
Lampă spectrală de emisie pentru paladiu, tip UNICAM

Condiții de lucru pentru determinarea paladiului în absorbție atomică

Sensibilitate joasă
Înălțime arzător, 1 cm
Amplificare, 4
Lungime de undă, 276,3 nm
Deschidere fantă, 0,2 mm
Debit aer, 5 000 cm³/min
Debit acetilenă, 1000 cm³/min
Fără filtru
Curent lampă spectrală, 10 mA

Condiții de lucru pentru determinarea sodiului în emisie atomică

Sensibilitate joasă
Înălțime arzător, 2,2 cm
Amplificare, 2
Lungime de undă, 589,0 nm
Deschidere fantă, 0,08 mm
Debit aer 5000, cm³/min
Debit acetilenă, 800 cm³/min
Cu filtru 2

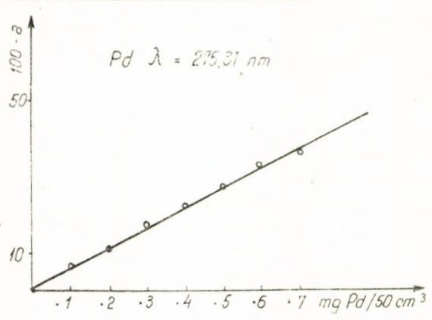


Fig. 1

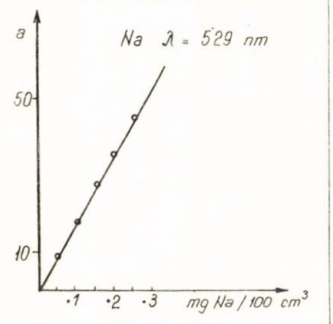


Fig. 2

Tabelul 1

CURBA DE CALIBRARE PENTRU PALADIU, ÎN ABSORBȚIE ATOMICĂ

Pd, mg, x	$100 - a$ y	Rezultate	
0,1	6,5	$n = 7$	$A_1 = 48{,}750$
0,2	11,0	$\Sigma x = 2{,}8$	
0,3	16,5	$\Sigma y = 148{,}5$	$A_0 = 1{,}714$
0,4	21,5	$\Sigma x^2 = 1{,}40$	
0,5	26,5	$(\Sigma x)^2 = 7{,}84$	$y = 1{,}714 + 48{,}75x$
0,6	31,5	$\Sigma xy = 73{,}05$	
0,7	35,0	$s = \sqrt{\frac{(y_c - y)^2}{n-2}} = 0{,}546$	$s_m = \frac{0{,}546}{\sqrt{7}} = 0{,}202$
		$t_5 = 2{,}571;$	$s_m t = 0{,}519$
		$y' = 2{,}233 + 48{,}75\ x$	
		$y'' = 1{,}195 + 48{,}75\ x$	

Obs.: pentru $100 - a = 21{,}21$ la 0,400 mg Pd% corespunde $E\ \% = \pm 2{,}75$

Tabelul 2

CURBA DE CALIBRARE PENTRU SODIU ÎN EMISIE ATOMICĂ

Na, mg, x	a, y	Rezultate	
0,05	9,0	$n = 5$	$A_1 = 179{,}84$
0,10	18,0	$\Sigma x = 0{,}75$	
0,15	27,0	$(\Sigma x)^2 = 0{,}5625$	$A_0 = 0{,}00$
0,20	36,0	$\Sigma x^2 = 0{,}1375$	$y = 179{,}84\ x$
0,25	45,0	$\Sigma y = 135$	$s = \sqrt{\frac{(y_c - y)^2}{n-2}} = 0{,}193$
		$\Sigma xy = 24{,}75$	
		$t_3 = 3{,}182;$	$s_m = \frac{0{,}193}{\sqrt{5}} = 0{,}036$
			$s_m t = 0{,}274$
		$y' = 0{,}274 + 179{,}84\ x$	
		$y'' = 179{,}84\ x - 0{,}274$	

Obs.: pentru $a = 26{,}97$ la 0,150 mg Na % corespunde $E\ \% = \pm 0{,}66$

Trasarea curbei de calibrare pentru paladiu

S-a folosit paladiu metalic fir, spectral pur J.M. 942, din care se cîntărește 0,1 g cu o precizie de $\pm 0{,}001$ g, dizolvîndu-se în cantitatea minimă necesară de apă regală. După dizolvare, soluția obținută se evaporă pînă aproape de sec și se reia cu 5 cm³ de acid clorhidric concentrat. Apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 500 cm³ cu apă distilată, se mai adaugă 25 cm³ de acid clorhidric concentrat și se aduce la semn cu apă distilată. Se obține astfel o soluție cu un conținut de 0,20 mg Pd/cm³. Din această soluție se prepară un set de etaloane cu 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 cm³ soluție de paladiu în baloane cotate de 50 cm³, completîndu-se la semn cu apă distilată. După omogenizare, etaloanele astfel obținute se fotometrează în condițiile de lucru arătate. În tabelul 1 se redau datele experimentale obținute la trasarea unei curbe de calibrare pentru paladiu. Se observă din calcul că trasarea curbei, în care dispersia punctelor pe curbă este dată de valoarea s permite trasarea ei cu o precizie în care eroarea procentuală relativă este în jur de $\pm$ 3%.

Trasarea curbei de calibrare pentru sodiu

S-a folosit clorură de sodiu spectral pură J.M. 11 uscată în prealabil la 105°C, din care se prepară, cîntărind cu o precizie de $\pm 0{,}0002$ g, o soluție cu un conținut de 0,5 mg Na/cm³. Din această soluție de bază se prepară un set de etaloane cu 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 cm³ în baloane cotate de 100 cm³, completîndu-se la semn cu apă distilată. După omogenizare se fotometrează în condițiile de lucru arătate. În tabelul 2 sînt redate datele experimentale obținute la trasarea unei curbe de calibrare pentru sodiu. Se observă că în acest caz dispersia s permite trasarea curbei cu o eroare relativă procentuală de cel mult $\pm 0{,}66\%$.

Prelucrarea probelor

Probele de catalizator de alumină cu paladiu se pregătesc separat pentru determinarea paladiului și separat pentru determinarea sodiului.

Pentru determinarea paladiului este de dorit să nu intre aluminiu în soluție, de aceea proba se cal-

cinează în prealabil la 1100—1200°C timp de 1/2 oră. După răcire se cîntăreşte circa 0,1 g cu o precizie de ±0,0005 g şi se supune la extracţie la cald pe o baie de apă, cu apă regală timp de 10 ore. După aceea se filtrează printr-un filtru cu frită de sticlă sau porţelan şi alumină se spală cu soluţie de 5% acid clorhidric. Filtratul şi apele de spălare se evaporă pînă aproape de sec, apoi se reia cu 5 cm³ de acid clorhidric concentrat şi se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 sau 100 cm³ (în funcţie de concentraţia în paladiu a probei) completîndu-se la semn cu apă distilată. După omogenizare se fotometrează în condiţiile de lucru deja arătate. Concentraţia în paladiu se calculează după curba de calibrare în funcţie de cantitatea de catalizator cîntărită ţinînd seama de diluţia efectuată. Se vor face cel puţin două determinări, rezultatele între cele două determinări nu trebuie să difere cu mai mult de ±0,03 g %. În tabelul 3 sînt date o serie de rezultate obţinute experimental la determinarea paladiului din probe de catalizatori pe alumină. Pentru determinarea sodiului, se cîntăreşte proba ca atare, 0,1—0,2 g cu o precizie de ±0,0002 g şi se tratează cu 50—125 cm³ HCl şi se lasă pe o baie electrică pînă trece în soluţie. (Pd nu se dizolvă, dar este foarte fin dispersat, practic nu se observă, dar nu deranjează determinarea în continuare). De obicei după 10 cel mult 20 de ore întreaga probă este solubilizată, folosind acid clorhidric 1:1.*

Soluţia obţinută se aduce cantitativ în balon cotat de 100 cm³ şi după omogenizare se face o nouă diluţie de 10/100 într-un balon cotat de 100 cm³ cu apă distilată după care se fotometrează.

Se vor efectua cel puţin două determinări. Diferenţa între ele trebuie să fie de cel mult ±0,04 g%.

În tabelul 4 sînt redate rezultatele obţinute la determinarea sodiului în catalizatori de paladiu pe alumină.

Discuţii

În mod practic extracţia totală a paladiului din alumină cu apă regală şi spălarea cu soluţie diluată de acid clorhidric au fost controlate supunînd alumina extrasă la o analiză spectrală în arc de curent alternativ cu o intensitate de 10 A, la un spectrograf de emisie în UV de tipul Q 24 Carl Zeiss-Jena, în care linia paladiului de la 3404,53 Å nu a mai apărut, ceea ce denotă că în alumina extrasă nu poate să fie paladiu decît sub 0,01 g %.

Cu toate că trasarea curbei de calibrare pentru sodiu se face cu o dispersie mai bună decît în cazul paladiului, la determinarea sa în probe eroarea este mai mare, deoarece operaţia de dizolvare este de lungă durată şi întervine şi o diluţie. Toate acestea contribuie la o creştere a erorii de lucru.

*) Obs.: nu se poate folosi proba calcinată de la determinarea paladiului deoarece nu se poate solubiliza în HCl iar în timpul calcinării de peste 650°C se produc pierderi însemnate de Na.

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA DETERMINAREA PALADIULUI

Proba	g Pd %, găsit	Valoarea medie	Abaterea, %
L	0,43	0,425	+0,005
	0,42		−0,005
	0,41		−0,015
	0,44		+0,015
M	0,84	0,827	+0,013
	0,81		−0,017
	0,83		+0,003
N	0,46	0,477	−0,017
	0,48		+0,003
	0,49		+0,013

Tabelul 4

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA DETERMINAREA SODIULUI

Proba	g Na %, găsit	Valoarea medie	Abaterea, %
L	0,22	0,226	−0,006
	0,22		−0,006
	0,24		+0,014
M	0,30	0,316	−0,016
	0,34		+0,024
	0,31		−0,006

Concluzii

Se poate afirma că s-a elaborat o metodă foarte simplă de dozare a paladiului şi a sodiului în catalizatorii de paladiu pe suport de alumină, cu rezultate satisfăcatoare în limita erorilor experimentale admise în analiza spectrochimică şi care nu necesită reactivi speciali. Chiar dacă operaţiile de extracţie şi solubilizarea probelor sînt de lungă durată, fotometrările sînt extrem de rapide şi în cazul unor analize de serie, durata determinărilor depinde practic de natura aluminei, care trebuie dizolvată pentru determinarea sodiului.

Bibliografie

1. Rubeska, I. şi Maldan, B., Atomic Absorbtion Spectrophotometry, Ilife Books Ltd., London, 1969, p. 51.
2. Angino, E., Atomic Absorbtion Spectrometry in Geology, Ed. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 1967, p. 45.
3. Price, W. J., Analytical Atomic Absorbtion Spectrometry, Ed. Heyden & Son, Ltd., London, 1972, p. 140.
4. * * * Analytical Method for Atomic Absorbtion Spectrophotometry, Perkin Elmer-Norwalk, Conecticut, U.S.A. 1971,
5. Manoliu, C., Rev. Chim, 25, nr. 8, 1974, p. 671.
6. Elwell, W. T. şi Gidley, J. A. F., Atomic Absorbtion Spectrophotometry, Ed. Pergamon Press, Ltd., London, 1966, p. 111.
7. Manoliu, C., Tomi B., Panovici, I. şi Popescu, O. Chimie Analytique, Paris, 52, nr. 11, 1970, p. 1270.
8. Manoliu, C., Tomi, B. şi Petruc, F., Rev. Chim., 24, nr. 12, 1973, p. 991.

ELENA HOPÎRTEAN
PAUL ZUGRĂVESCU
CORNELIA ACHIRI

Utilizarea electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv în controlul analitic industrial

D.C. 543.257.1

The paper gives the results obtained with the nitrate-selective electrode with liquid membrane from violet crystal nitrate in nitrobenzene at the determination of the azotic acid in the sulphonitric mixture industrially used for the continuous nitration of cellulose, of the potassium nitrate in different types of powders (porous powder and hunting powder) and of some residual waters. The results obtained allow to replace some less accurate methods (indirect titrimetric and gravimetric) or more time-consuming ones (photometric) with the direct potentiometric method.

Printre electrozii-membrane ion-selectivi cu aplicaţii analitice de mare importanţă, un loc însemnat îl ocupă electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv. Acest electrod a fost utilizat pentru determinarea oxizilor de azot în aerul ambiant [1], a nitratului în apă [2,3], a acidului azotic în soluţiile de nitrare [4] şi a nitratului în sol [5, 6].

În prezenta lucrare se expun rezultatele obţinute cu electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv [7] la determinarea acidului azotic din amestecul sulfonitric folosit pentru nitrarea celulozei şi a nitratului în două sorturi de pulberi sau în ape reziduale din cadrul Combinatului chimic — Victoria. Avînd în vedere numărul mare de determinări de acid azotic, care trebuie efectuate asupra amestecului sulfonitric folosit în procesul de nitrare continuă a celulozei, timpul lung de analiză şi imprecizia metodei volumetrice indirecte de determinare a acidului azotic în amestecul nitrant, folosită pînă în prezent, înlocuirea acesteia cu metoda potenţiometrică este pe deplin justificată. Prin aceasta se reduce substanţial timpul de analiză, avînd loc totodată creşterea exactităţii metodei de determinare. Aceleaşi avantaje se pot sublinia şi în cazul determinării nitratului din diferite sorturi de pulberi, determinare efectuată pînă în prezent gravimetric. În cazul determinării nitratului din ape reziduale utilizarea metodei potenţiometrice este justificată prin simplitatea ei comparativ cu metoda fotocolorimetrică, mult mai laborioasă, folosită pînă în prezent.

Partea experimentală

Electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv. S-a utilizat electrodul cu membrană lichidă, prezentat într-o lucrare anterioară [7], obţinut din nitrat de cristal violet (c = 0,1%) în nitrobenzen, cu suport de frită de sticlă hidrofobizată şi electrod intern de referinţă, ESC.

Măsurătorile de potenţial, s-au efectuat la temperatura camerei în condiţii de neagitare, utilizînd *p*H-metrul MV 85 (precizie ±1mV). S-a măsurat f.e.m. a următoarei celule electrochimice:

ESC	Soluţie internă organică	‖	Membrană lichidă	‖	Soluţie test	ESC

Soluţii standard de azotat. Pentru trasarea curbei de calibrare s-au preparat soluţii standard de azotat de potasiu în intervalul de concentraţie 10^{-1} — 10^{-5}M, la forţă ionică constantă (J = 0,1 M), utilizînd ca ajustor de forţă ionică sulfat de sodiu.

Rezultate

Curba de calibrare s-a stabilit prin măsurarea potenţialului electrodului-membrană în soluţiile-standard de nitrat. Între determinări electrodul a fost păstrat în soluţie de azotat de potasiu 10^{-1} N. Rezultatele referitoare la stabilitatea funcţiei electrodice timp de o lună sînt trecute în tabelul 1. Fiecare valoare înscrisă în tabel reprezintă media a trei determinări zilnice.

Avînd în vedere precizia aparatului de măsură şi valoarea abaterii standard s, obţinută pentru datele din tabelul 1 se apreciază că electrodul posedă o bună stabilitate a funcţiei electrodice. În tabelul 1 mai sînt cuprinşi parametrii curbelor de calibrare, ordonata la origine A_0 şi panta A_1, calculate prin metoda celor mai mici patrate.

Avînd în vedere condiţiile concrete în care urmează să fie utilizat electrodul, şi în special cele legate de amestecul sulfonitric, s-a urmărit stabilitatea funcţiei electrodice în funcţie de conţinutul de sulfat din probele standard şi de *p*H. Rezultatele din tabelul 2 arată că modificarea conţinutului de sulfat de sodiu în probele standard de la 10,7 g/l la 48 g/l nu afectează nici potenţialul standard al electrodului şi nici sensibilitatea acestuia, abaterea-standard a celor trei serii

Tabelul 1

STABILITATEA ÎN TIMP A FUNCȚIEI ELECTRODICE PENTRU NITRAT: $J = 0{,}1$ M (REALIZATĂ CU SULFAT DE SODIU); pH = 5,5. EXPERIMENTĂRILE AU FOST EFECTUATE DIN 2 ÎN 2 ZILE TIMP DE O LUNĂ

Concentrația soluției – standard, *pc*	E (mV)													$\bar{E}$ (mV)	Abaterea-standard *s*, mV
5	181	179	178	179	178	180	179	180	180	179	182	179	181	179,76	1,20
4	140	141	140	139	138	138	139	139	140	141	143	141	139	139,84	1,40
3	83	84	82	80	81	80	80	83	84	84	85	85	83	82,69	1,85
2	24	26	25	23	24	23	24	25	26	27	27	27	27	25,23	1,53
1	−32	−31	−32	−33	−34	−33	−32	−31	−30	−29	−30	−29	−29	−31,15	−1,66
A_0	−90	−87	−89,5	−91	−91	−90,5	−89,5	−88	−87	−86	−88	−86	−85	−88,5	2,05
A_1	−57,5	−56,8	−57,3	−57,3	−57,3	−57	−56,9	−56,8	−56,8	−56,7	−57,7	−56,8	−56,1	−57,04	0,42

Tabelul 2

STABILITATEA CURBEI DE CALIBRARE ÎN FUNCȚIE DE CONȚINUTUL DE SULFAT DIN SOLUȚIILE-STANDARD DE NITRAT

Concentrația soluției-standard, *pc*	E (mV)			$\bar{E}$ (mV)	Abaterea-standard *s*, mV
	10,7 g Na_2SO_4/l	32,2 g Na_2SO_4/l	48,3 g Na_2SO_4/l		
5	182	183	184	183,0	1,0
4	138	138	138	138,0	0,0
3	80	82	81	81,0	1,0
2	23	25	23	23,36	1,2
1	−33	−31	−33	−32,33	1,0
A_0	−90,5	−87,5	−90,5	−89,6	1,74
A_1	−57,0	−56,4	−57,1	−56,86	0,54

de valori individuale, înscriindu-se în limitele de precizie ale aparatului.

Prin determinări de curbe de calibrare la diferite valori de pH s-a stabilit că funcția electrodică rămîne stabilă în intervalul de pH de la 3,5 la 12. La pH = 1,5 de exemplu, valorile de potențial se deplasează sensibil spre valori mai negative, avînd loc totodată o reducere a sensibilității electrodului între $pc = 3$ și $pc = 4$ de la 56 mV cît era în mediu neutru la 50 mV.

Determinarea acidului azotic în amestecul nitrant

Modul de lucru pentru determinarea potențiometrică este următorul: proba de amestec nitrant se introduce într-un balon cotat de 100 ml, se neutralizează cu hidroxid de sodiu 0,5 N în prezență de indicator roșu de metil + albastru de metilen, se completează la 100 ml cu apă distilată. Se transvazează 30—40 ml într-un pahar Berzelius în care se imersează electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv și electrodul de referință extern. Pe baza valorii de potențial măsurată se calculează, conform curbei de calibrare, conținutul de acid azotic.

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele determinărilor efectuate pe cale potențiometrică, comparativ cu cele obținute prin metoda volumetrică indirectă care implică următoarele faze: determinarea aciditătii totale prin titrare cu NaOH 0,5 N; descompunerea acidului azotic cu formaldehidă 20%, pe o probă separată, urmată de evaporarea formaldehidei pe o baie de glicerină la 100—110° (30 min); determinarea H_2SO_4 prin titrare cu NaOH 0,5 N și calcularea conținutului de HNO_3 prin diferență.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII ACIDULUI AZOTIC DIN AMESTECUL SULFONITRIC

HNO_3, %		HNO_3, %	
potențiometric	titrimetric	potențiometric	titrimetric
23,9	24,5	23,4	24,2
20,4	19,8	21,3	19,7
23,5	23,7	21,9	20,9
23,9	24,3	23,0	22,2
22,4	22,9	22,4	23,4
23,0	21,8	21,4	22,1
20,4	21,5	22,4	23,4
25,0	25,8		

Avînd în vedere exactitatea destul de scăzută a metodei volumetrice indirecte, nu se poate considera că, rezultatele obținute prin această metodă reflectă conținutul adevărat de acid azotic din probe.

Determinarea KNO_3 *din pulberi.* S-au efectuat determinări de azotat de potasiu în pulberea poroasă și în pulberea de vînătoare. Rezultatele sînt prezentate

în tabelul 4, comparativ cu cele obținute pe cale fotometrică.

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII AZOTATULUI DE POTASIU DIN PULBEREA POROASĂ ȘI DIN PULBEREA DE VÎNĂTOARE

KNO_3 în pulberea poroasă, %		KNO_3 în pulberea de vînătoare, %	
potențiometric	fotometric	potențiometric	fotometric
0,45	0,47	0,032	0,029
0,23	0,21	0,045	0,044
0,20	0,19	0,044	0,042
0,22	0,24	0,020	0,018
0,36	0,37	0,030	0,028
0,20	0,19	0,022	0,020
0,25	0,23	0,022	0,024
0,33	0,34		
0,28	0,27		
0,36	0,36		

În mod curent însă, azotatul de potasiu din pulberi se determină gravimetric, astfel: se extrage KNO_3 din pulbere prin fierbere cu apă distilată timp de 6 ore. După filtrare și spălare întreaga cantitate de soluție se evaporă la sec în pahare tarate și se aduce reziduul la greutate constantă, în etuvă la 100—110°. Metoda este de lungă durată și totodată nesigură mai ales la concentrații sub 0,05% KNO_3 în pulbere.

Modul de lucru al metodei potențiometrice este incomparabil mai simplu, constînd dintr-o determinare prin potențiometrie directă în extractul care conține azotatul de potasiu, extract dus la volum binecunoscut într-un balon cotat de capacitate adecvată.

Prin metoda fotometrică, cu care s-au comparat rezultatele din tabelul 4 se folosește, ca reactiv al nitratului, acidul 2,4 fenoldisulfonic. Se procedează astfel: se evaporă la sec 10 ml probă într-o capsulă de porțelan, se adaugă 1 ml acid 2,4-fenoldisulfonic, 1 ml apă distilată și 3 picături H_2SO_4 concentrat. Se transvazează într-un balon cotat de 25 ml, spălînd cu apă distilată, se adaugă sub răcire 12 ml hidroxid de amoniu 25%, se duce la semn cu apă și se colorimetrează. Din curba de calibrare se determină conținutul de azotat din probă.

Metoda potențiometrică se impune prin simplitate și rapiditate atît față de metoda gravimetrică, cît și față de cea fotometrică. Din datele înscrise în tabelul 4 reiese că rezultatele obținute prin cele două metode sînt practic aceleași.

Determinarea nitratului în ape reziduale. În apele reziduale determinarea nitratului s-a efectuat prin potențiometrie directă, nefiind necesară nici o pregătire prealabilă a probei. Rezultatele obținute la analiza unor ape reziduale sînt trecute în tabelul 5, comparativ cu cele obținute fotometric. Concordanța rezultatelor obținute prin cele două metode este foarte bună.

Tabelul 5

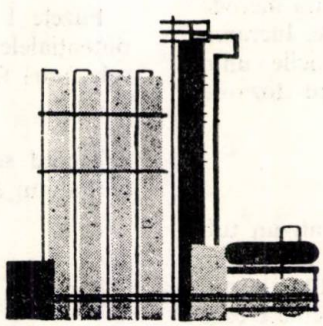
REZULTATELE DETERMINĂRII NITRATULUI ÎN APE REZIDUALE

Potențiometric	Fotometric
$1{,}44 \cdot 10^{-4}$M	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$M
$2{,}24 \cdot 10^{-4}$M	$2{,}25 \cdot 10^{-4}$M
$8{,}32 \cdot 10^{-4}$M	$8{,}31 \cdot 10^{-4}$M
$3{,}80 \cdot 10^{-3}$M	$3{,}79 \cdot 10^{-3}$M
$1{,}23 \cdot 10^{-3}$M	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$M

În concluzie, electrodul nitrat-selectiv cu membrană lichidă obținută din nitrat de cristal violet în nitrobenzen, a fost utilizat cu bune rezultate la determinarea nitratului în unele produse intermediare sau finite din procesele tehnologice de la Combinatul chimic-Victoria.

Bibliografie

1. Knebone, B. N. și Freiser, H., Analyt. Chem., **45**, nr. 3, 1973. p. 449.
2. Hulanicki, A., Lewandowski, R. și Maj, M., Analyt. Chim. Acta, **69**, nr. 2, 1974, p. 409.
3. Weil, L. și Quentin, K. E., Chem. Abstr., **81**, 1974, 54207.
4. Yasumori, Y. și Tatsuta, T., Bunseki Kagaku, **22**, nr. 2, 1973, p. 1069; Chem. Abstr., **80**, 1974, 78047.
5. Cottenie, A. și Vevghe, G., Meded. Fac. Landbouwwetensch. Rijksuniv Gent., **38**, nr. 3, 1973, p. 560; Chem. Abstr. **81**, 1974, 119033.
6. Balasubramanian, V. și Kanehiro, Y., Univ. Havaii, Coll. Trop. Agr. Dep. Pap., **19**, 1974, p. 15; Chem. Abstr., **81**, 1974, 103718.
7. Hopîrtean, E. și Ștefănigă, E., Liteanu, C. și Gusan, I. Rev. Chim. 27, nr. 4, 1976 p. 346,



CONSTANTIN LUCA
MARIA PLENICEANU
NICOLAE MUREŞAN

Electrod cu membrană lichidă pentru dozarea nichelului

D.C. 543.257.1:546.74

There has been achieved an electrode with liquid membrane in order to dose nickel. The membrane of the electrode is made of a solution with the following chemical composition $[(C_2H_5)_4\ N]_2$ [Ni(5,6-dithiobenzo-7,8-phenazine)$_2$] added to nitrobenzene on a support of graphite. The answer of the electrode to the concentration of Ni^{2+} ion is 29 mV, at 25°C, in a concentration field comprised between 10^{-1} and $5 \cdot 10^{-5}$ ion gram/l. By means of this electrode one may dose Ni^{2+} ions in an aqueous solution both by direct potentiometry and by potentiometric titration with EDTA. The limit of Ni^{2+} ions concentration that can be dosed by direct potentiometry is 5.10^{-5} ion gram/l and by titration — 10^{-3} ion gram/l. In these determinations Fe^{2+} ions, Cu^{2+} ions and Co^{+2} ions only interfere if their concentration exceeds a concentration about 1 000 times greater than the concentration of Ni^{2+} ions.

Se realizează un electrod cu membrană lichidă pentru dozarea nichelului. Membrana electrodului este formată dintr-o soluţie de $[(C_2H_5)_4\ N]_2$ [Ni (5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$_2$] în nitrobenzen pe suport de grafit. Răspunsul electrodului la concentraţia ionilor Ni^{2+} este de 29 mV/unitatea logaritmică de variaţie a concentraţiei în domeniul cuprins între 10^{-1} — 5.10^{-5} ion g/l. Răspunsul electrodului este cationic şi în consecinţă nu este influenţat, în general, de prezenţa anionilor. Din valorile constantelor de selectivitate determinate pentru o serie de cationi s-a stabilit că ionii alcalini şi cationii Zn^{2+} şi Mn^{2+} nu interferă în determinarea nichelului. Cationii Co^{2+}, Fe^{2+} şi Cu^{2+} interferă numai în concentraţii de aproximativ 1000 ori mai mari faţă de concentraţia nichelului. Electrodul realizat poate fi folosit pentru dozarea nichelului în băile galvanice şi în efluenţi industriali.

Literatura de specialitate semnalează în ultimii ani realizarea de noi electroni ion-selectivi pentru o serie de cationi şi anioni [1—8] şi adaptarea acestora la rezolvarea a numeroase probleme de analiză, în procese industriale, în controlul automat al poluării mediului, în biochimie etc.

Datorită utilizărilor largi de care se bucură aceşti electrozi şi posibilităţii de a realiza cu aceştia metode de analiză cu un înalt grad de selectivitate, lucrarea de faţă prezintă realizarea şi caracteristicile unui nou electrod, cu membrană lichidă, pentru dozarea potenţiometrică a nichelului.

Construcţia electrodului

Corpul electrodului este confecţionat dintr-un tub de teflon închis la partea inferioară cu o bară de grafit sau cărbune vegetal, care constituie atît suportul fizic al membranei lichide, cît şi faza conductoare care preia potenţialul membranei, cînd aceasta este în contact cu o fază apoasă. Descrierea şi modul de realizare a acestui tip de electrod a fost redată pe larg în lucrările anterioare [5, 6].

Membrana electrodului a fost preparată dintr-o soluţie a sării de tetraetilamoniu a anionului complex de Ni^{2+} cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină în nitrobenzen, avînd o concentraţie de 10^{-3}. Această sare este greu solubilă în apă, dar solubilă în nitrobenzen.

Sinteza 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazinei a fost realizată de unul din autori [9] după o metodă asemănătoare celei indicate de Morrison şi Furst [10] pentru obţinerea altor ditioli. Complexul nichelului cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazina a fost sintetizat după indicaţiile din literatură cu privire la complecşii ditiolilor cu cationii metalelor [11—13].

Răspunsul electrodului la concentraţia ionilor Ni^{2+}

Lanţul electrochimic care constituie electrodul, este de forma:

Soluţie apoasă de Ni^{2+}	Membrana: substanţă activă în nitrobenzen pe suport de grafit.	Fir de oţel inoxidabil (1)
(Faza 1)	(Faza 2)	(Faza 3)

Fazele 1 şi 2 sînt în echilibru electrochimic dacă potenţialele electrochimice ale ionilor de Ni^{2+} în cele două faze sînt egale:

$$\bar{\mu}_{Ni^{2+}(1)} = \bar{\mu}_{Ni^{2+}(2)} \qquad (2)$$

Ţinînd seama de expresiile fundamentale ale potenţialului electrochimic în cele două faze:

$$\bar{\mu}_{Ni^{2+}(1)} = \mu_{Ni^{2+}(1)} + 2F\varphi_{(1)} \qquad (3)$$

şi

$$\bar{\mu}_{Ni^{2+}(2)} = \mu_{Ni^{2+}(2)} + 2F\varphi_{(2)} \qquad (4)$$

și a potențialului chimic al ionilor Ni^{2+} în faza apoasă (1),

$$\mu_{Ni^{2+}(1)} = \mu^0_{Ni^{2+}(1)} + RT \ln a_{Ni^{2+}(1)} \quad (5)$$

Din (2) rezultă:

$$\mu_{Ni^{2+}(2)} + 2F\varphi_{(2)} = \mu^0_{Ni^{2+}(1)} + RT \ln a_{Ni^{2+}(1)} + 2F\varphi_{(1)} \quad (6)$$

în care:

$\mu^0_{Ni^{2+}}$ este potențialul chimic standard al ionului Ni^{2+};

$\varphi_{(1)}$ și $\varphi_{(2)}$ — potențialele electrice interne ale fazelor 1 și 2;

R, T și F au semnificațiile uzuale.

Deoarece în faza 2 (membrană) concentrația nichelului este constantă și neafectată de concentrația ionilor de nichel din faza 1(complexul activ insolubil în apă), potențialul chimic $\mu_{Ni^{2+}(2)}$ rămîne constant cînd cele două faze 1 și 2 sînt în contact. Din condiția de echilibru (6) se poate scrie:

$$\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)} = \frac{\mu^0_{Ni^{2+}(1)} - \mu_{Ni^{2+}(2)}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ni^{2+}(1)}. \quad (7)$$

Diferența $\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)}$ reprezintă potențialul de membrană, iar primul termen din partea dreaptă a egalității (7) este constant.

Reacția (7) se poate deci scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ni^{2+}(1)}, \quad (8)$$

care reprezintă expresia potențialului membranei în funcție de activitatea ionilor de Ni^{2+} în soluția de analizat (faza 1). Potențialul membranei este preluat de faza 3 conductoare prin intermediul suportului de grafit cu care este în contact. Potențialele de contact dintre fazele membrană-grafit-oțel inoxidabil, sînt constante și pot fi incluse în termenul constant al relației (8), care devine, trecînd totodată la logaritm zecimal:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Ni^{2+}} \quad (9)$$

Relația (9) a fost verificată experimental, rezultatele fiind date în figura 1 în care se reprezintă variația potențialului de electrod ε în funcție de $-\lg [Ni^{2+}]_{(1)}$ la o tărie ionică constantă și egală cu $\mu = 0{,}4$, asigurată cu KNO_3.

Se poate observa că electrodul realizat are un răspuns cationic $\Delta\varepsilon/\Delta p$Ni de 0,029 V la 25°C, valoare care corespunde pantei nernstiene $\frac{RT}{2F}$. Răspunsul de 0,029 V este respectat în domeniul de concentrații cuprins între 10^{-1} și 5.10^{-5} ion g/l Ni^{2+}. Electrodul poate fi deci utilizat în acest domeniu de concentrații, pentru determinarea potențiometrică directă a nichelului.

Selectivitatea electrodului

Expresia potențialului de electrod (9) redă răspunsul cationic al electrodului față de ionii Ni^{2+}.

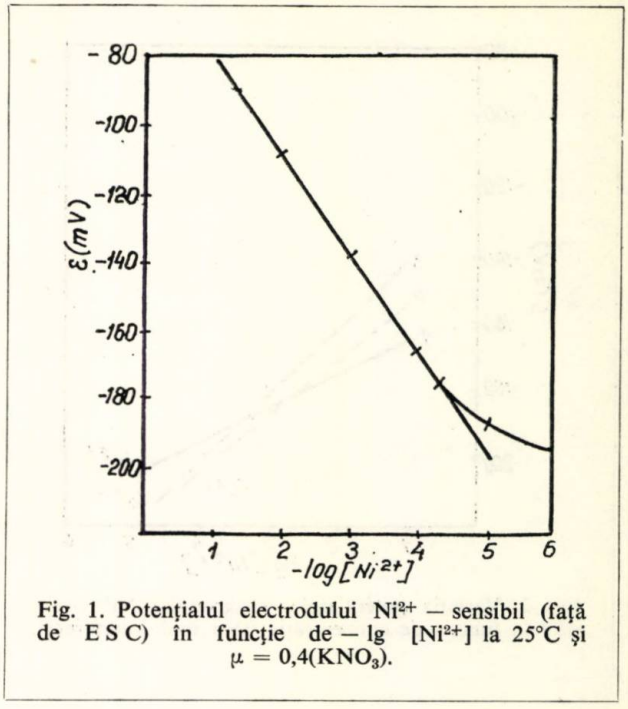


Fig. 1. Potențialul electrodului Ni^{2+} — sensibil (față de E S C) în funcție de — lg $[Ni^{2+}]$ la 25°C și $\mu = 0{,}4(KNO_3)$.

Dacă în soluția fazei 1 sînt prezenți și alți cationi M^{2+} care pot participa la un echilibru de schimb ionic cu ionii Ni^{2+} din faza 2, se poate stabili pe baza aceluiași raționament, care a servit la deducerea expresiei (9), că potențialul de electrod devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{Ni^{2+}} + K \cdot a_{M^{2+}}), \quad (10)$$

în care K este constanta de selectivitate a electrodului pentru Ni^{2+} exprimată prin:

$$K = \exp. \left[\frac{2A^0_{M^{2+}} - 2A^0_{Ni^{2+}}}{RT} \right], \quad (11)$$

unde, $A^0_{M^{2+}}$ și $A^0_{Ni^{2+}}$ reprezintă afinitatea chimică standard de transfer a ionilor M^{2+} și respectiv Ni^{2+} din faza 1 în faza 2. Din relația (11) rezultă că electrodul va fi cu atît mai selectiv pentru Ni^{2+}, cu cît $A^0_{M^{2+}} < A^0_{Ni^{2+}}$ sau cu cît constanta de repartiție a ionilor M^{2+} între cele două faze 1 și 2 va fi mai mică.

Pe baza acestor considerente, electrodul a fost testat pentru o serie de cationi, care pot participa la un echilibru de schimb ionic cu Ni^{2+} din membrană. S-a constatat că ionii metalelor alcaline Li^+, K^+, Na^+, ionii de NH_4^+ și ionii de Mn^{2+} și Zn^{2+} practic nu influențează potențialul de electrod și deci nu interferă în determinarea potențiometrică a nichelului. O serie de alți cationi, ca: Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, interferă numai dacă sînt prezenți în concentrații mai mari de aproximativ 1000 ori în raport cu concentrația ionului de Ni^{2+}. Pentru acești cationi s-au determinat constantele de selectivitate, folosind metoda E i s e n m a n [14]. Valorile acestor constante sînt date în tabelul 1.

În figura 2 este reprezentată variația potențialului electrodului Ni^{2+} — sensibil în funcție de concentrația în soluție a ionilor interferenți.

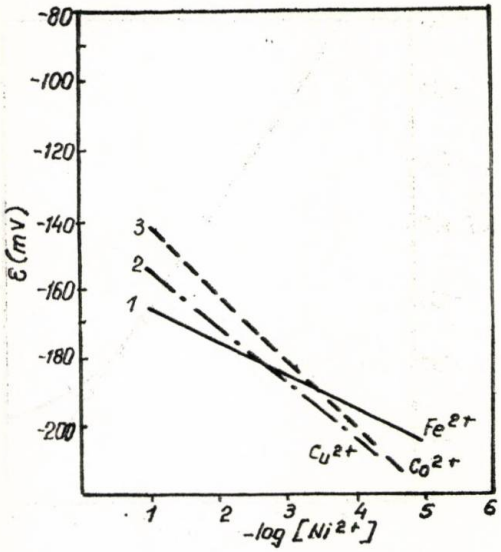


Fig. 2. Variația potențialului electrodului Ni^{2+} -sensibil în funcție de concentrația unor ioni interferenți.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE SELECTIVITATE *K* ALE ELECTRODULUI Ni^{2+} – SENSIBIL, PENTRU CÎȚIVA CATIONI BIVALENȚI, LA 25°C și $\mu = 0{,}4$ (KNO_3).

Cation	*K*
Fe^{2+}	$1 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Co^{2+}	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$

Determinarea potențiometrică a nichelului

Electrodul cu membrană lichidă, Ni^{2+} — sensibil, poate fi utilizat pentru dozarea potențiometrică directă sau prin titrare potențiometrică a nichelului.

Pentru determinarea directă se folosește fie o curbă de calibrare de tipul celei din figura 1, fie se calibrează direct scala cu panta de 29 mV a unui *p*X-metru. În acest scop se folosesc soluții titrate de $Ni(NO_3)_2$, de preferință 10^{-3} M. Principiul calibrării este același ca în cazul determinărilor potențiometrice de *p*H cu electrodul de sticlă [15]. Concentrația limită de Ni^{2+}, care se poate determina prin potențiometrie directă, este de 5.10^{-5} ion — g/l.

Electrodul a fost testat și pentru titrarea potențiometrică cu EDTA. Se pot titra soluții de Ni^{2+} de concentrație minimă 10^{-3} M, pentru care se obține o curbă de titrare bine conturată cu un salt de potențial de 120 mV.

Concluzii

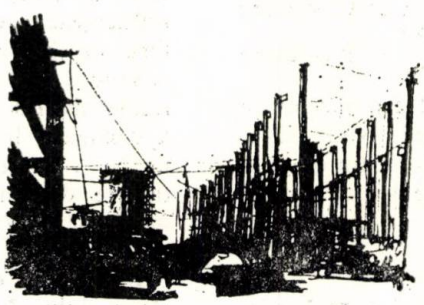
A fost realizat un electrod cu membrană lichidă sensibil la concentrația ionilor de Ni^{2+} în soluție apoasă. Electrodul realizat prezintă un răspuns cationic cu o pantă de 29 mV la 25°C într-un domeniu de concentrații cuprins între 10^{-1} și 5.10^{-5} ion g/l.

Cu acest electrod se pot doza ionii de Ni^{2+} în soluție apoasă atît prin potențiometrie directă cît și prin titrare potențiometrică cu EDTA. Concentrația limită a ionilor de Ni^{2+} care se poate doza prin potențiometrie directă este 5.10^{-5} ion-g/l, iar prin titrare, 10^{-3} ion g/l.

În aceste determinări interferă ionii Fe^{2+}, Cu^{2+}, și Co^{2+} dacă concentrația acestora depășește de aproximativ 1000 ori concentrația ionilor de Ni^{2+}.

Bibliografie

1. Buck, R. P., *Analyt. Chem.*, **45**, 1974, p. 28 R. 2.
2. Pungor E., și Toth, K., *Kem Kozlem.*, **39**, 1973, p. 1.
3. Cammaner, K., Das Arbeiten mit Ione-selecktiven Electroden, Ed. Springer, Berlin, 1973.
4. Luca, C. și Semenescu, G., *Rev. Chim.*, **26**, 11, 1974, p. 946.
5. Luca,, C. Semenescu, G. și Nedea, C., *Rev. Chim.* **26**, 12, 1974, p. 1015.
6. Popa, Gr., Luca, C. Birsen G., *Rev. Chim.*, **25**, nr. 9, 1974, p. 748.
7. Hopîrtean, E., Veress, E. și Liteanu, C., *Rev. Chim.*, **26**, nr. 2, 1975, p. 167.
8. Baiulescu, G., Coșofreț, V. și Cristescu, C., *Rev. Chim.*, **26**, nr. 5, 1975, p. 429.
9. Mureșan, N., Teză de doctorat, Inst. Politehnic București, 1975
10. Morison, C. D., și Furst, A., *J. Org. Chem.*, **21**, 1956, p. 470
11. Theriot, L. J., Gangul, i K. K., Kavarnos, S. și Bernal I., *J. Inorg, Nuclear Chem ;* **31**, 1969, p. 3133.
12. Gray, H. B., Williams, R., și Bernal, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 3596.
13. Schrauzer G. N., și Mayweg, V. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1962, p. 3221.
14. Levins, R. I., *Anal. Chem.*, **44**, 1972, p. 1544.
15. Luca C., *p*H-ul și aplicațiile lui, Ed. tehn. București, 1974.



GEORGE KALMUȚCHI
MIHAI CONRAD

Contribuții la determinarea indicelui cetanic al combustibililor Diesel

D.C. 621.43.019.263

A comparison is made between several formulas used to calculate the cetane index. The best results are obtained with the formula recommended by ASTM—D-976/66 and the formula IC = 0.8 ID + 10. The first can be applied to nearly all Diesel fuels obtained from Romanian crudes except those containing kerosine. The second formula can be applied to Diesel fuels containing up to 5% kerosine.

Evaluarea proprietăților de ardere în motor a combustibililor Diesel se face cu ajutorul cifrei cetanice. Pe un motor Diesel monocilindric, cu anumite caracteristici și în condiții strict determinate, se determină întîrzierea la autoaprindere a combustibilului de cercetat, prin comparație cu întîrzierea la autoaprindere a unor amestecuri de *n*-hexadecan (cetan) și α-metilnaftalină. Cifra cetanică corespunde conținutului procentual de cetan al amestecului etalon, care dă aceeași întîrziere la autoaprindere ca și combustibilul cercetat. Cifra cetanică a cetanului se consideră egală cu 100, iar cea a α-metilnaftalinei se consideră egală cu 0. Cu cît valoarea cifrei cetanice este mai mare cu atît combustibilul are o comportare mai bună în motorul Diesel în ceea ce privește întîrzierea la autoaprindere.

Întrucît experimentările pe motor au un preț ridicat și însăși motorul este scump, au fost efectuate multe încercări de a stabili cifra cetanică folosind diverse formule de calcul, bazate pe caracteristici fizico-chimice ale combustibililor Diesel. Astfel de formule sînt date în ASTM [1], Losikova [2, 4], Teșcan [3], Bărbatu [4] și Manualul chimistului [6]. Cele 6 formule sînt prezentate în tabelul 1.

Aceste formule au însă o aplicabilitate limitată, nefiind valabile pentru toate sorturile de motorină, în special cînd este vorba de motorină cu diverse adaosuri.

S-au comparat indicii cetanici obținuți cu cele 6 formule, cu cifrele cetanice obținute pe motor, la mostre de motorină ce se fabrică în industria de prelucrare a țițeiului din țara noastră.

În tabelul 2 se prezintă mostre de motorină, proveniența lor, cifrele cetanice determinate pe motor, indicii cetanici determinați cu cele 6 formule, precum și diferențele pe care le dau diferitele formule, față de determinările pe motor.

Tabelul 1

FORMULELE PENTRU CALCULUL INDICELUI CETANIC

Formula 1

Indicele cetanic $= 0{,}49083 + 1{,}06577x - 0{,}0010552\ x^2$

unde:
$x = 97{,}833\ (\log t\ 50\%\ °F)^2 + 2{,}2088.\ °API.\ \log t\ 50\%\ °F + 0{,}01247\ (°API)^2 - 423{,}51.\ \log t\ 50\%°F - 4{,}7808.\ °API + 419{,}59$;
t 50%°F — temperatura la care distilă 50% din produs, în cadrul distilației STAS, exprimată în °F;
°API — greutatea specifică, exprimată în grade americane.

Formula 2

$$IC = (V_{20} + 17{,}8)\frac{1{,}5879}{d_{20}}$$

unde:
V_{20} este viscozitatea cinematică la 20°C, în cSt;
d_{20} — densitatea probei la 20°C.

Formula 3

$$IC = \frac{t_m - 56}{5.d}$$

unde:
t_m este temperatura medie volumetrică a distilării produsului, în °C;
d — densitatea la 15°C.

Formula 4

$$IC = \frac{2}{3}ID + 0{,}068\left(\frac{9}{5}\ t_m + 32\right) - 22$$

unde:
ID este indicele Diesel, care se calculează cu formula respectivă;
t_m — temperatura medie volumetrică, a distilării produsului, în °C.

Formula 5

$$IC = 0{,}8\ ID + 10$$

unde ID este indicele Diesel, care se calculează cu formula respectivă.

Formula 6

$$ID = \frac{G.\ A}{100}$$

unde:
G este greutatea specifică, exprimată în unități americane (°API);
A — punctul de anilină al probei, °F.

Pentru obținerea valorii indicelui cetanic se folosește diagrama cifră cetanică/indice Diesel.

Tabelul 2

COMPARAȚIA ÎNTRE CIFRA CETANICĂ DETERMINATĂ PE MOTOR ȘI CEA CALCULATĂ, PENTRU COMBUSTIBILII DIESEL OBȚINUȚI DIN ȚIȚEIURI ROMÂNEȘTI

Nr. crt.	Natura probei	*CC* motor	*CC* cu formulele 1—6						Diferență față de *CC* motor a formulelor					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	Motorină DA / − 5	49	48	45	53	47	49	49	− 1	− 4	+ 4	− 2	0	0
2	Motorină DA / −15	50	47	42	49	46	51	51	− 3	− 8	− 1	− 4	+ 1	+ 1
3	Motorină DA / −15	47	46	41	45	47	53	54	− 1	− 6	− 2	0	+ 6	+ 7
4	Motorină DA / − 5	54	51	42	48	45	58	60	− 3	−12	− 6	− 9	+ 4	+ 6
5	Motorină DA / −10	52	48	41	47	48	55	56	− 4	−11	− 5	− 4	+ 3	+ 4
6	Motorină DA / −25	54	51	42	49	52	58	60	− 3	−12	− 3	− 2	+ 4	+ 6
7	Motorină DA / −35	44	40	42	47	42	46	45	− 4	− 2	+ 3	− 2	+ 2	+ 1
8	Motorină DAV + paragel / −15	57	55	41	46	55	64	68	− 2	−16	−11	− 2	+ 7	+11
9	Motorină DAV + paragel / −10	54	55	47	55	54	56	57	+ 1	− 7	+ 1	0	+ 2	+ 3
10	Motorină DAV + paragel / − 5	56	56	45	52	55	59	62	0	−11	− 4	− 1	+ 3	+ 6
11	Motorină amestec DA + DAV / + 5	56	56	45	54	56	59	61	0	−11	− 2	0	+ 3	+ 5
12	Amestec motorină DA + fracții de motorină distilată din filtratul de la fabricarea parafinei / + 5	58	56	45	55	54	56	58	− 2	−13	− 3	− 4	− 2	0
13	— idem — / − 5	56	55	45	52	53	56	58	− 1	−11	− 4	− 3	0	+ 2
14	— idem — / −15	56	52	41	46	51	59	61	− 4	−15	−10	− 5	+ 3	+ 5
15	Motorină cocsare nehidrofinată	45	44	39	43	41	48	48	− 1	− 6	− 2	− 4	+ 3	+ 3
16	Motorină I DAV	50	51	46	53	50	33	54	+ 1	− 4	+ 3	0	+ 3	+ 4
17	Motorină II DAV	48	52	82	61	52	48	48	+ 4	+ 3	+13	+ 4	0	0
18	Motorină CC	30	26	38	44	23	24	17	− 4	+ 8	+14	− 7	− 6	−13
19	Motorină hidrofinată	55	54	60	57	50	49	49	− 1	+ 5	+ 2	− 5	− 6	− 6
20	Motorină hidrofinată + motorină I DAV + petrol DAV	54	48	48	54	49	50	50	− 6	− 6	0	− 5	− 4	− 4
21	Motorină DA hidrofinată / − 5	55	61	44	53	59	64	67	+ 6	−11	− 2	+ 4	+ 9	+12
22	— idem — / −10	60	58	41	49	57	64	68	− 2	−19	−11	− 3	+ 4	+ 8
23	— idem + petrol / −15	60	55	41	45	44	52	52	− 5	−19	−15	−16	− 8	− 8
24	Petrol DA + motorină / −15 A	56	46	41	47	46	52	53	−10	−15	− 9	−10	− 4	− 3
25	Motorină + petrol DA / −15 B	53	43	41	46	45	51	52	−10	−12	− 7	− 8	− 2	− 1
26	Motorină CC + petrol / − 5	53	45	42	49	46	49	49	− 8	−11	− 4	− 7	− 4	− 4
27	Motorină DA / + 5	56	53	45	55	50	52	52	− 3	−11	− 1	− 6	− 4	− 4
28	Motorină + petrol / − 5	52	47	42	49	47	52	52	− 5	−10	− 3	− 5	0	0
29	Motorină + petrol / −10	52	48	42	50	47	52	52	− 4	−10	− 2	− 5	0	0
30	Motorină + petrol / −15	52	44	40	46	45	51	51	− 8	−12	− 6	− 7	− 1	− 1

Tabelul 3

ABATERILE STANDARD PENTRU CELE 6 FORMULE FAȚĂ DE VALORILE OBȚINUTE PE MOTOR

Nr. crt.	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4	Formula 5	Formula 6
1	4,8%	20,8%	12,5%	10,7%	7,6%	10,5%

Determinînd abaterile standard, față de valorile obținute pe motor, prezentate în tabelul 3 rezultă că formulele cu cea mai mică abatere sînt formulele 1 și 5 (în ordinea creșterii abaterii) celelalte formule prezentînd abateri mult mai mari.

Formulele 1 și 5 nu au aceeași valabilitate (în cadrul unei erori de max. 2 unități față de valoarea obținută pe motor) pentru toate sortimentele de motorine fabricate în R.S.R.

Formula 1 prezintă cele mai mari abateri în cazul motorinelor obținute din țițeiuri romînești cărora li s-a adăugat diverse proporții de petrol pentru realizarea condiției de temperatură de congelare. Cele mai mici abateri se observă în cazul motorinelor obținute din țițeiuri românești de distilație primară obținute din țițeiuri parafinoase.

Formula 5 redă cele mai mari abateri în cazul motorinei cu paragel, a motorinelor hidrofinate și a celor obținute din cracarea catalitică.

Concluzii

Metoda de evaluare a indicelui cetanic conform ASTM—D 976 poate fi aplicată la aproape toate sorturile de motorină obținute din țițeiuri românești cu excepția celor cu adaos de petrol.

Formula 5 poate fi utilizată în cazul motorinelor obținute din țițeiuri românești cu un adaos de pînă la 5% petrol.

Bibliografie

1. * * * ASTM Standards, (ASTM—D 976/66), 17, 1970, p. 339.
2. Losikova, B. V., Nefteproducti, Izdatelstvo Himia, Moscova, 1966 p. 176.
3. Teșcan, V., Ioanessi, N. și Conrad, M., Analize de laborator în prelucrarea țițeiului, Ed., tehnică, București, 1966, p. 195.
4. Losicova, B. V., Nefteproducti, Izdatelstvo Himia, Moscova, 1966, p. 177.
5. Bărbatu, G., Petrol și Gaze, nr. 8, 1963, p. 403.
6. * * * STAS 50/59 și Manualul chimistului, vol. II, Ed. Agir. București, 1948, p. 2116.

▲ ▲ ▲

LUMINIȚA VLĂDESCU
MIHAELA COSTACHE

Separarea titanului din nisipuri concentrate și preconcentrate.

D.C. 543.244.6:546.824

The β-alanine was used for the complexation of the elements V(V), Zr(IV),Ti(IV), Fe(II, III),Al(III),Cr(III), Ca(II), Mg(II) in the purpose of their separation. After the fixation of the complex combination formed in the exchangers resins, the elution was performed stepwise with 10^{-2} β-alanine for Zr(IV) and V(V), with 0,1 M HCl for Cr(III), with 1M HCl for Fe(II, III) and Al(II, III), with 2M HCl for Ti(IV) and with 7M HCl for Ca(II) and Mg(II). The method was applied on syntethic mixtures, as well as on certain concentrated and preconcentrated titanium samples, from two Romanian resorts.

Problema separării titanului de elementele care îl însoțesc în diferite produse naturale sau industriale, a constituit obiectul a numeroase lucrări de cercetare. S-au propus în acest scop metode bazate pe precipitare, extracție cu solvenți, cromatografie, schimb ionic.

Literatura de specialitate cuprinde o serie de metode de separare a titanului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni în prezența agenților de complexare organici: acid oxalic [1—5], acid malic [6], acid citric [7,8], acid tatric [9—11], acid α-hidroxiizobutiric [12], acid ascorbic [13—15], EDTA [16—21], acid cromotropic [22].

În prezenta lucrare se propune separarea titanului de ionii elementelor V(V), Zr(IV), Cr(III), Al(III), Fe(III), Fe(II), Ca(II), Mg(II), pe baza stabilității diferite a combinațiilor complexe formate cu acidul β-aminopropionic, prin eluarea lor succesivă, de pe o coloană cu rășină schimbătoare de cationi, folosind HCl de diferite concentrații. Se realizează în acest mod o separare și concentrare a elementelor prezente în nisipurile titanifere analizate, precum și obținerea rapidă de fracțiuni concentrate de titan.

Materiale și aparate

— Rășinile schimbătoare de cationi puternic acide Merck tip I și Vionit CS-3
— Soluții, cu titru cunoscut de săruri ale elementelor: Ca(II), Mg(II), Fe(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Ti(IV), Zr(IV), V(V)
— β-alanină
— Soluție 10^{-2} M de Complexon III
— Soluții de acid sulfosalicilic, Violet de pirocatehină, Eriocrom negru T, Murexid, Acid ascorbic, Cromazurol S, α,α′-dipiridil
— Soluții de HCl, NH_3, acetat de amoniu
— Spectrofotometru SPEKOL
— *p*H-metru MV-11S Clamann-Grahnert

Determinarea cantitativă a elementelor a fost făcută spectrofotometric în cazul fierului (II) [23], a titanului [13], a aluminiului [24], a zirconiului și a vanadiului [25], și prin titrare complexonometrică în cazul elementelor Ca(II), Mg(II), Fe(III) și Cr(III) [26].

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru s-au fixat în rășina aflată în forma H^+, cantități cunoscute din fiecare element de studiat în parte, în prezența unui exces de β-alanină. Prin trecerea în continuare prin coloană a unei soluții 10^{-2}M de β-alanină, s-a observat că zirconiul și vanadiul părăsesc cantitativ rășina, în timp ce elementele Ca, Mg, Fe, Al, Cr, Ti, rămîn fixate.

În continuare, s-a cercetat influența concentrației de HCl asupra eluării elementelor reținute în cationit în prezență de β-alanină. S-a constatat că se poate elua cromul cu HCl 0,1—0,5M; fierul și aluminiul cu HCl 1M; titanul cu HCl 2M; calciul și magneziul cu HCl 7M.

Deoarece titanul este componentul principal al nisipurilor studiate, s-a urmărit acțiunea *p*H-ului probei asupra fixării sale în cationit, în prezență de β-alanină.

Din figura 1 reiese că titanul este reținut în rășină pe un domeniu larg de *p*H.

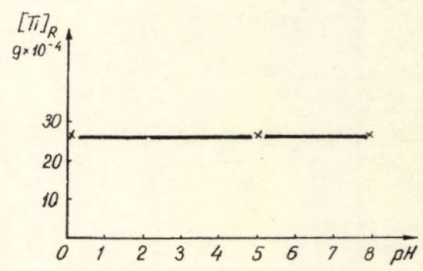


Fig. 1. Influența *p*H-ului soluției de β-alanină asupra fixării titanului în cationit.

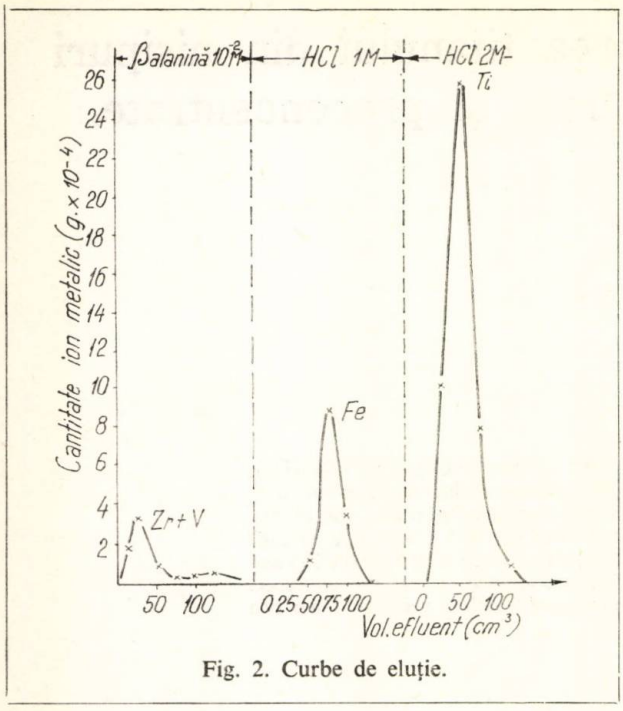


Fig. 2. Curbe de eluție.

Pe baza datelor obținute privind comportarea fiecărui element, s-a trecut la separarea lor dintr-un amestec sintetic. În acest scop proba constituită din cantități cunoscute din ionii TiO^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, ZrO^{2+} și VO_2^+, în prezența unui exces de β-alanină, a fost trecută prin rășina tratată în prealabil cu o soluție 10^{-2}M de β-alanină. S-a lucrat cu aceste elemente deoarece analiza spectrografică a scos în evidență prezența lor în nisipurile ce urmau a fi analizate.

A urmat eluarea zirconiului și a vanadiului cu o soluție 10^{-2} M de β-alanină și apoi a celorlalte elemente cu HCl avînd concentrațiile stabilite anterior. Rezultatele acestei separări sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

SEPARAREA ELEMENTELOR Ti(IV), Zr(IV), V(V), Fe(III), Fe(II), Cr(III) și Mg(II) DINTR-UN AMESTEC SINTETIC

Ionul	Luat în probă, mg	Eluat, mg
ZrO^{2+}	0,91	1,30
VO_2^+	0,51	
Cr^{3+}	0,52	0,48
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0,56	0,54
TiO^{2+}	2,60	2,55
Mg^{2+}	0,24	0,28

În continuare metoda a fost aplicată pe soluții obținute prin dezagregarea [15] unor probe exact cîntărite, de concentrate și preconcentrate de nisipuri titanifere, din două localități din țară.

În scopul determinării volumelor de eluent ce urmează a fi folosite, au fost trasate curbele de eluție pentru elementele Ti, Zr, V și Fe din toate tipurile de nisipuri analizate. Aceste elemente se găsesc în cantitatea cea mai mare și interesează în mod deosebit.

În figura 2 se prezintă curbele de eluție obținute pentru unul din tipurile de nisipuri.

Analiza spectrografică a reziduurilor obținute prin evaporarea fracțiunilor individuale a arătat lipsa oricărei impurificări reciproce.

Prin folosirea ambelor tipuri de rășini s-au obținut date similare.

Rezultatele obținute prin aplicarea metodei descrise pentru separarea elementelor din concentrate și preconcentrate de nisipuri titanifere din două localități din țara noastră au constituit media datelor a cîte trei separări efectuate pe soluții de probe obținute prin aplicarea a trei tipuri de dezagregare. Acestea au concordat foarte bine cu rezultatele obținute prin aplicarea metodelor clasice de analiză a silicaților.

Bibliografie

1. Kamentsev, A. S., Chem. Abstr., 73, 1970, 134374r.
2. Alimarin, I. P. și Borsanova, L., Zh. Anal. Khim., 12, 1957, p. 377.
3. Bandi, W. R. și Melnick, L. M., Anal. Chem., 33, 1961, p. 1275.
4. Tsitovich, L. K. și Banatov, D. V., Zh. Prikl. Khim., 38, 1965, p. 1389.
5. Strelow, F. W. E. Wainert, C. H. S. W. și Eloff, C., Anal. Chem., 44, 1972, p. 2352.
6. Alimarin, I. P. și Medvedeva, A. M., Anal. Abstr., 4, 1957, 1136.
7. Brown, W. E. și Rieman, W. M., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1278.
8. Korkisch, J. și Antal, P., Z. Anal. Chem., 173, 1960, p. 126.
9. Qureshi, M., Varshney, K. G. și Kaushik, R. C., Anal. Chem., 45, 1973, p. 2433.
10. Brikina, G. D. și Beliavskaia, T. A., Vestn. Mosk. Univ., Khim., 13, 1972, p. 608.
11. Qureshi, M., Rathore, H. S. și Kaushik, R. C., Anal. Chem., 47, 1975, p. 1710.
12. Lee, C. și Yim Y., Chem. Abstr., 78, 1973, 143413 h.
13. Korkisch, J. și Farag, A., Mikrochim. Acta., 5, 1958, p. 659.
14. Korkisch, J., Z. Anal. Chem., 178, 1960, p. 39.
15. Vlădescu, L. și Dricu, G., Rev. Chim., 27, nr. 9, 1976, p. 802.
16. Golovati, R. H., Chem. Abstr., 52, 1958, 19699.
17. Nadkarni, M. N. și Verde, M. S., Anal. Chim. Acta, 16, 1957, p. 421.
18. Riabcikov, D. I., Pali, P. și Mihailova, Z., Zh. Anal. Khim., 15, 1960, p. 88.
19. Eristavi, D. I., Chem. Abstr., 71, 1969, 45347a.
20. Seffi, J. și Rai, S. R., Chem. Abstr. 72, 1970, 96278.
21. Poliak, N. A. și Zimina, I. F., Chem. Abstr., 78, 1973, 164575c.
22. Brajter, K., J. Chromatog., 102, 1974, 385.
23. Woods, S. T. și Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 1941, p. 551.
24. Pakalns, P., Anal. Chim. Acta. 32, 1965, p. 57.
25. Young, J. P., French, J. R. și White, J. C., Anal. Chem. 30, 1958, p. 422.
26. Pribil, J., Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961.

scurte comunicări

MIHAIL CORNESCU şi CONSTANTIN N. ŢURCANU

Obţinerea microsferelor de hidroxid de fier prin metoda precipitării pe suport

Prepararea microsferelor dense de oxizi metalici prin metoda precipitării pe suport, este o tehnică folosită în domeniul nuclear pentru obţinerea elementelor combustibile. Metoda s-a extins în domenii nenucleare pentru obţinerea unor materiale ca spineli, ferite, sau oxizi ai pămînturilor rare [1] avînd o înaltă densitate (> 95% din densitatea teoretică, la o temperatură mică de sinterizare) şi dimensiuni mici de grăunţi (< 1 μ). Asemenea caracteristici greu de obţinut prin metodele convenţionale, determină larga utilizare pe plan mondial a acestor produse sub formă de microsfere, în domeniile ceramicilor refractare, ceramicilor cu proprietăţi speciale din punct de vedere magnetic şi electric etc. Oxidul de fier, alături de alţi oxizi ai unor metale tranziţionale intră în compoziţia unor catalizatori folosiţi în industria chimică şi petrochimică. Pentru un contact cît mai bun între reactanţi şi catalizatori cel mai bine se pretează microsferele de oxizi, care pot fi folosite optim pentru procesele tehnologice ce decurg în pat fluidizat. Pentru diverse scopuri nucleare s-au preparat schimbători de ioni anorganici plecîndu-se de la microsfere de hidroxid de fier îmbătrînite. Acest tip de schimbători de ioni prezintă o mare rezistenţă la iradierea cu radiaţii ionizante, neputînd fi înlocuiţi cu schimbătorii de ioni organici de tip răşină.

Principiul metodei

Metoda constă în precipitarea hidroxidului de fier pe un suport organic [2], într-o soluţie de hidroxid de amoniu concentrat. În figura 1 este prezentată schema metodei pentru obţinerea microsferelor de hidroxid de fier. Se utilizează un amestec de clorură ferică (cu raportul molar Cl / Fe < 3) şi un întăritor (suportul) care poate fi un compus organic macromolecular (alcool polivinilic, compuşi alchilaţi ai celulozei). Amestecul astfel format este dispersat sub formă de picături într-o soluţie de hidroxid de amoniu concentrat. Formarea picăturilor de amestec se realizează cu ajutorul unui dispozitiv special construit în acest scop. Rolul suportului este acela de a forma la contactul cu soluţia de hidroxid de amoniu o matrice sferică în interiorul căreia să se realizeze reacţia de precipitare a hidroxidului de fier.

Microsferele astfel formate sînt ţinute în soluţia de hidroxid de amoniu pentru precipitarea completă a hidroxidului de fier. În continuare se realizează spălarea microsferelor, uscarea în etuvă şi tratamentul termic care poate fi condus în funcţie de obiectivul final, respectiv obţinerea Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe.

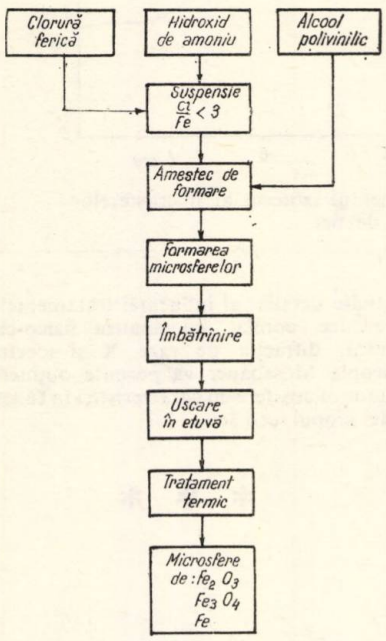


Fig. 1. Schema operaţiilor pentru obţinerea microsferelor pe bază de fier, prin metoda precipitării pe suport.

Rezultate şi discuţii

Pentru obţinerea microsferelor prin metoda precipitării pe suport s-a preparat un amestec cu următoarea compoziţie: 1 M Fe cu raportul molar Cl/Fe = 1,8—2 şi 3,5—4% alcool polivinilic.

Cu acest amestec se pot realiza microsfere de hidroxid de fier cu o bună sfericitate şi dimensiuni diferite în funcţie de parametrii sistemului de dispersare (dimensiunea capilarului, debitul aerului de antrenare).

Picăturile de amestec se consolidează imediat la contactul cu soluţia de hidroxid de amoniu, urmînd ca reacţia de precipitare a hidroxidului de fier să fie totală în timpul etapei de îmbătrînire. După îmbătrînire, microsferele au fost spălate cu apă de 3 ori cîte 15 min. Etapa de spălare are rolul de a îndepărta amoniacul şi clorura de amoniu rămase în microsfere, prevenind astfel posibilitatea crăpării în timpul uscării şi tratamentului termic. Microsferele spălate au fost uscate în etuvă la 100—120°C, (fig. 2)

După uscare urmează tratamentul termic cu scopul de a îndepărta urmele de apă şi de a elimina alcoolul polivinilic, în vederea transformării hidroxidului de fier într-un oxid de formă dorită. Un

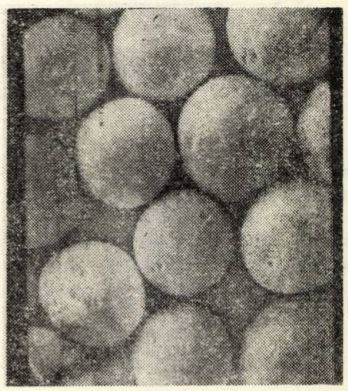


Fig. 2. Microsfere de hidroxid de fier uscate în etuvă la 120°C (X 50).

Fig. 3. Secţiune printr-o microsferă de Fe_3O_4 obţinută prin tratament termic la 1 200°C cu viteza de încălzire de 600°C/h (X 50).

prim tratament termic a fost realizat la 450°C cînd s-au obţinut microsfere de Fe_2O_3 cu o bună sfericitate şi lipsite de fisuri. Un lot de microsfere de hidroxid de fier a fost tratat termic în aer la 1 200°C cu o viteză de încălzire de 600°C/h, obţinîndu-se Fe_3O_4. Figura 3 reprezintă aspectul unei microsfere secţionate. Se poate observa structura poroasă a microsferei, iar în centru un gol în forma literei T datorat eliminării rapide a apei şi a alcoolului polivinilic în timpul tratamentului termic. Acest proces are un rol foarte important în obţinerea

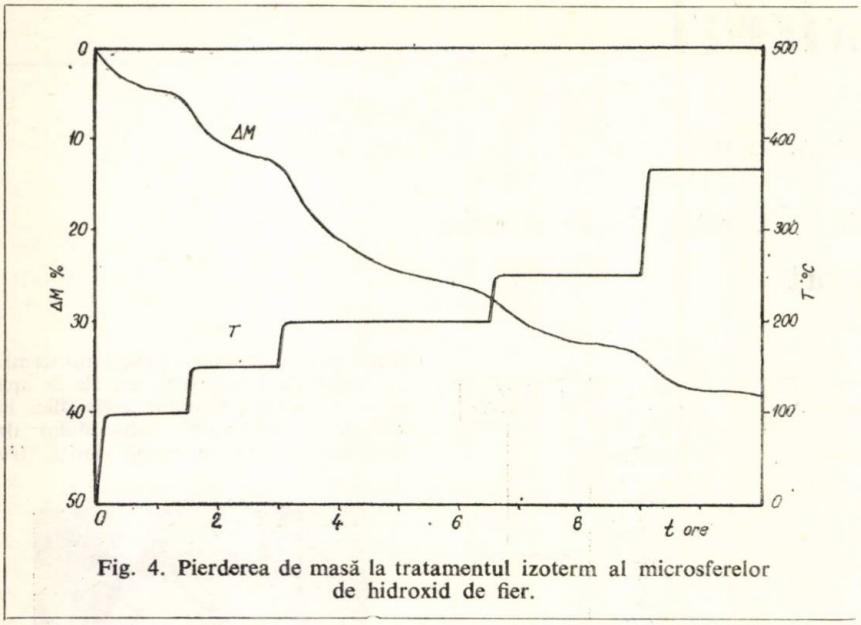


Fig. 4. Pierderea de masă la tratamentul izoterm al microsferelor de hidroxid de fier.

unui produs cu proprietăţi fizico-mecanice dorite. Figura 4 indică pierderea de masă la tratamentul izoterm în interval de temperaturi 25—360°C, interval în care practic se elimină toţi produşii înglobaţi în matrice. Un studiu detaliat al influenţei tratamentelor termice corelat cu analiza fizico-chimică, difracţia de raze X şi spectroscopia Mössbauer va permite obţinerea unor microsfere cu caracteristici în funcţie de scopul urmărit.

* * *

Concluzii

— Prepararea microsferelor de hidroxid de fier prin metoda precipitării pe suport reprezintă o cale uşor de abordat pentru obţinerea oxizilor de fier.

— Etapele de preparare a amestecului, formare a microsferelor şi îmbătrînire se conduc uşor fără a ridica probleme deosebite.

— S-a folosit ca suport alcoolul polivinilic în locul metilcelulozei citat în literatură, obţinîndu-se microsfere cu o bună sfericitate.

— Eliminarea apei şi a alcoolului polivinilic este o etapă determinantă pentru obţinerea unor produse cu caracteristici dorite, fiind necesare în acest sens studii ale proceselor care au loc.

— Metoda de preparare va fi extinsă pentru obţinerea de microsfere ale altor oxizi metalici şi a unor amestecuri de oxizi de mare interes pentru industria naţională.

Bibliografie

1. Facchini, A. G., Wet route microsphere production and evaluation. I.A.E.A. Panel on sol — gel processes for fuel fabrication, Vienna May, 1973.
2. Facchini, A. G. şi Gerontopoulos, P., Present states of art of the SNAM process for preparation of ceramic nuclear fuel microspheres I.A.E.A. Panel on sol — gel processes for fuel fabrication. Vienna, May, 1973.

recenzie

***** Gmelin. Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Band 25. Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 4: Verbindungen mit Elementen der 1. bis 4. Hauptgruppe (ausser Kohlenstoff). Gmelin. Tratat de chimie anorganică. Supliment la ediţia 8-a, vol. 25. Compuşii perfluorhalogeno-organici ai elementelor din grupele principale. Partea a 4-a: compuşi cu elementele din grupele principale 1—4 (minus carbonul). Springer Verlag — Berlin — New. York. 1975, 213 pag.**

Studiul compuşilor perfluorhalogeno-organici cu elemente din sistemul periodic formează o ramură nouă a chimiei, care combină concepţiile de mecanică şi de structură ale chimiei organice cu metodele şi procedeele chimiei anorganice. Din această vastă ramură, volumul 25 acoperă numai compuşii organici perfluoraţi şi perfluorhalogenaţi ai elementelor din primele patru grupe principale. Materialul cuprins în acest volum se referă la descrierea, prepararea, proprietăţile fizice şi reacţiile chimice pe care le angajează compuşii din grupele anunţate, în aşa fel şi în acea măsură, încît să nu se treacă prea mult peste graniţele dintre această nouă ramură a chimiei şi domeniile clasice ale chimiei organice sau anorganice propriu-zise. Cu mici excepţii, la „reacţii chimice", sînt date numai reacţiile primare ale compuşilor organici menţionaţi, iar proprietăţile fizice ale produselor de reacţie sînt cuprinse tot în capitolul „reacţii chimice" (tabele). Nu se dau date fizice despre compuşii care sînt complecşi metalici de tranziţie.

Din grupa 1 a elementelor, cei mai mulţi compuşi perfluorhalogenoorganici îi are Li; din grupa 2-a, Mg.; din grupa 3-a, B. O atenţie specială se dă compuşilor organici cu elementele din grupa a 4-a şi anume silanilor, care au o aplicaţie practică deosebită în industrie datorită stabilităţii lor chimice şi termice (perfluoralkilsiliconii). Compuşii perfluor-organici cu Pb încheie studiul.

O bogată bibliografie, tabele şi scheme, ilustrează lucrarea.

Ultimele 20 pagini cuprind indexul cu formulele empirice ale compuşilor perfluorohalogenoorganici ai elementelor din grupele 1—5 (minus carbonul şi azotul).

VIORICA ANTOHI

▲ ▲ ▲

Analiza statistică a proceselor industriale

Termenul „statistică" este utilizat de multă vreme însă abia spre jumătatea sec. XIX a început să i se atribuie semnificația de știință care se ocupă de caracterizarea fenomenelor de masă printr-un număr redus de indicatori și explicarea acestor fenomene.

Fenomenele de masă studiate la început au fost numai cele din domeniul economic, un exemplu strălucit de aplicare a statisticii fiind analiza modului de producție capitalist făcută de Marx, analiză care i-a permis să descopere legile economice proprii acestui mod de producție.

Ulterior metodele statisticii au început să fie folosite și în alte domenii, cea mai spectaculoasă aplicare fiind în fizica teoretică. Odată cu dezvoltarea tehnicii, a producției de masă în diverse ramuri industriale și introducerea standardizării a apărut necesitatea tratării statistice a unor parametri tehnologici respectiv a mărimilor de lucru și a dimensiunilor obiectelor produse.

În domeniul chimiei și al industriei chimice, în care fenomenele se caracterizează prin existența unui număr foarte mare de variabile de diverse tipuri și între care se stabilesc numeroase legături, metodele statistice s-au aplicat pentru prima dată în cadrul unui program complex de cercetare de către compania Imperial Chemical Industries din Anglia, între anii 1945–1955.

În prezent ingineria chimică reprezintă unul din domeniile cele mai promițătoare pentru dezvoltarea și aplicarea metodelor statistice, mai ales în domeniul conducerii (operării) proceselor industriale.

1. Elemente de statistică [1,2]

Prin populație se înțelege totalitatea valorilor indivizilor, elementelor de un anumit fel, care alcătuiesc masa studiată statistic. Exemple de populații: rezultatele analizelor chimice efectuate în compartimentul C.T.C. asupra unui produs, valorile temperaturii într-un punct dintr-o instalație chimică înregistrate în fișa de exploatare, randamentele cu care se desfășoară o reacție chimică sau o operație de separare etc.

Mulțimea infinită a tuturor valorilor, indivizilor elementelor de un anumit fel care ar putea apare în timpul desfășurării unui proces industrial este denumită mulțime statistică. Conceptul de mulțime statistică are o importanță deosebită — mulțimea completă nu este disponibilă, dar dacă se creează posibilitatea de a face afirmații despre această mulțime ele se vor referi la legile care guvernează evoluția fenomenului studiat. De obicei este disponibil un număr mic de elemente ale mulțimii, o probă. Unul dintre cele mai importante obiective în statistică este trecerea de la particular la general, de la probă la mulțime, de la ceea ce este disponibil dar nu prezintă un interes deosebit la ceea ce nu este disponibil dar prezintă un interes vital.

În tabelul 1 este dată o probă de 10 observații din mulțimea statistică a randamentelor unei reacții chimice. Intervalele în care au fost grupate observațiile se numesc intervale de clasă iar numărul de observații dintr-un interval se numește frecvența clasei. Histograma din figura 1 dă o informație vizuală foarte clară privind împrăștierea și localizarea observațiilor. Utilizînd un număr foarte mare de observații se poate reduce mărimea intervalului de clasă astfel încît forma diagramei ar ajunge la o curbă netedă, care a fost reprezentată cu linie întreruptă în figura 1. Atunci cînd ordonata este aleasă astfel încît aria de sub curbă să fie egală cu 1 (ținînd cont de unitățile de măsură alese pe cele două axe) curba este numită distribuție a probabilităților sau prescurtat distribuția mărimii observate.

Caracteristicile cele mai importante ale distribuției sînt:

— media, care măsoară localizarea sau poziția ei; pentru mulțimea statistică media μ se definește printr-o integrală; în cazul unei probe de N observații $y_1 \ldots, y_N$ media se calculează astfel:

$$\bar{y} = \frac{y_1 + \ldots, y_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_i \qquad (1)$$

Media μ este axa în jurul căreia se echilibrează distribuția;

— abaterea standard, care măsoară împrăștierea datelor. Măsura împrăștierii utilizată de obicei este media patratelor abaterilor de la medie notată σ^2 pentru mulțimea statistică și numită dispersia mulțimii; pentru proba statistică:

$$s^2 = \frac{(J_1 - \bar{y})^2 + (y_2 - \bar{y}) + \ldots + (y_N - \bar{y})^2}{N} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (y_i - \bar{y})^2 \qquad (2)$$

Rădăcina patrată a dispersiei este abaterea standard:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \qquad (3)$$

În relația (3) se folosește la numitor $N - 1$ în loc de N deoarece $\bar{y} \neq \mu$ și deci numărătorul este mai mic decît $\sum_{i=1}^{N} (yi - \mu)^2$; folosind N la numitor s-ar obține o valoare mai mică decît cea reală pentru s.

În afara mediei și a abaterii standard este necesar să se cunoască și forma distribuției. Există distribuții de tip J, U etc. În cazul proceselor industriale de regulă întîlnim distribuții de forma celei din figura 1, numită distribuție normală: logaritmul densității de repartiție (înălțimea curbei) asociată unui rezultat dat, y_i, este proporțional cu patratul diferenței dintre acel rezultat și valoarea medie $(y_i - \bar{y})^2$. Orice distribuție normală este deci complet determinată prin cele două mărimi: media și abaterea standard; ea este simetrică în jurul mediei μ respectiv $\bar{y}$, iar abaterea standard σ respectiv s indică punctele de inflexiune ale curbei.

Așa cum se poate vedea în figura 2, în cazul distribuției normele aproximativ 1/3 din toate observațiile se abat de la

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA DE FRECVENȚĂ PENTRU 10 OBSERVAȚII

Intervalul randamentului η, %	Numărul de observații pe interval
79–81	—
81–83	2
83–85	4
85–87	3
87–89	1
89–91	—

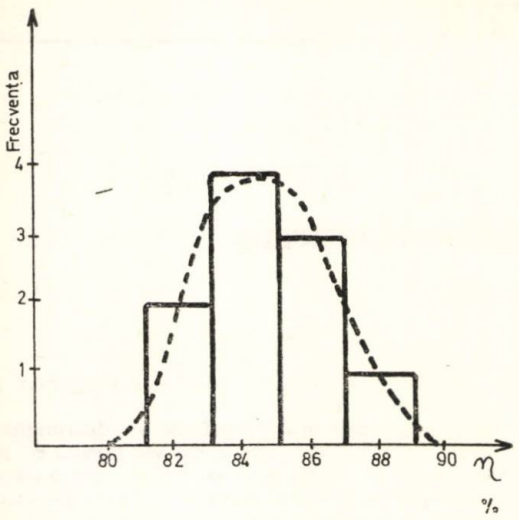


Fig. 1. Distribuția de frecvență pentru 10 observații.

media mulțimii cu cel puțin o valoare a abaterii standard și aproximativ 1/20 din toate observațiile se abat de la media mulțimii cu cel puțin două abateri standard.

Uneori prin prelucrarea observațiilor se urmărește să se evidențieze legăturile care există între variabile, să se descopere corelația care există între variabile. Se presupune de exemplu că legătura între o variabilă η și variabilele independente $\varkappa_1, \ldots \varkappa_n$ este exprimată printr-o relație liniară:

$$\eta = \alpha_1 \varkappa_1 + \alpha_2 \varkappa_2 + \ldots + \alpha_n \varkappa_n \qquad (4)$$

și trebuie determinate valorile $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$. Determinarea acestor coeficienți este posibilă numai atunci cînd există valori observate pentru diferiții $\varkappa$ și valorile corespunzătoare ale lui η. Deoarece măsurările sînt întotdeauna afectate de erori trebuie făcută o distincție între valorile adevărate și valorile măsurate sau calculate. Aceasta se face, ca și mai sus folosind pentru valorile adevărate litere grecești, iar pentru cele măsurate litere latine: a pentru α, x pentru $\varkappa$ și y pentru η. Grupurile de măsurători pot fi tabelate astfel:

$$\begin{array}{llll} y_1 & x_{11} & x_{12} \ldots & x_{1n} \\ & & \ldots & \\ y_k & x_{k1} & x_{k2} \ldots & x_{kn} \end{array} \qquad (5)$$

k fiind numărul de măsurători, de observații efectuate. Folosind notarea matricială relația 5 devine:

$$[\mathbf{y} : \mathbf{x}] \qquad (6)$$

Pe baza acestor date se calculează valorile vectorului **a**. Sînt necesare pentru aceasta cîteva ipoteze privind erorile, de obicei următoarele:

— măsurătorile x nu au eroare;

— măsurătorile y au o eroare cu distribuție normală în jurul mediei η.

Cel mai utilizat criteriu pentru calcularea valorilor a este cel al minimizării sumei patratelor: valorile **a** se stabilesc astfel încît suma patratelor diferențelor dintre valorile observate și cele măsurate să fie minimă adică:

$$\sum_{i=1}^{k} \left(y_i - \sum_{j=1}^{n} x_{ij} \cdot a_j \right) = \text{minim} \qquad (7)$$

Metoda poartă numele de analiza în regresie. Aspectul deosebit de supărător al aplicării acestei metode este că ea duce la obținerea unor rezultate numerice (valori pentru **a**) chiar dacă relația aleasă (4) este complet nevalabilă. Trebuie deci rezolvate următoarele aspecte: veridicitatea relațiilor calculate și semnificația rezultatelor. Este necesară deci interpretarea rezultatelor. Principalele metode de interpretare, verificare și criticare a rezultatelor sînt:

— analiza erorii — se verifică dacă există vreo corelație între variabilele η și $\varkappa$ și se calculează un coeficient de corelație; dacă acest coeficient este zero sau apropiat de zero între variabila η și variabilele $\varkappa$ nu există nici o corelație; calculele se fac luîndu-se în considerare erorile care afectează valorile lui η.

— luarea în considerare a polarizării; polarizarea este tendința consecventă a valorii calculate prin relația (4) de a diferi de valoarea măsurată și arată că în relația (4) nu au fost incluse toate variabilele care influențează mărimea η;

— analiza reziduurilor; reziduurile sînt diferențele dintre valorile reale, măsurate și cele calculate ale variabilei dependente; pentru ca relația de tip (4) să fie adevărată este necesar ca valorile reziduurilor să aibă o distribuție normală.

2. Domenii de aplicare a statisticii în analiza proceselor industriale

Nu se vor discuta aspectele privind analiza activității economice adică modul în care sînt prelucrate statistic datele din evidențele tehnic operativă, statistică și contabilă existente în toate întreprinderile chimice.

În domeniul tehnic și tehnologic principalele domenii de aplicare ale analizei statistice sînt în:

— asigurarea și controlul calității produselor;

— conducerea (operarea) proceselor.

În continuare vor fi prezentate principalele aspecte care apar în analiza statistică a proceselor industriale pe cele două direcții.

3. Asigurarea și controlul calității produselor

În condițiile actuale de realizare a produselor chimice (capacități foarte mari de producție, număr mare de produse) asigurarea și controlul calității produselor se pot realiza în mod corespunzător numai printr-o urmărire statistică.

Asigurarea calității produselor se realizează prin controlul statistic al procesului de producție. Desfășurarea normală a procesului tehnologic este influențată de două categorii de factori:

— sistematici (defecțiuni, intrări necorespunzătoare — materii prime, utilități, manevre neadecvate etc.);

— întîmplători (neidentificați sau a căror influență nu este economic să fie eliminată; țin de mediul ambiant, uzura utilajelor etc.).

Dacă nu se manifestă influențe ale unor factori sistematici procesul se consideră ca fiind sub control din punct de vedere statistic, adică abaterile care se manifestă în calitatea produselor sînt în limitele impuse de legea distribuției normale. Apariția unei influențe sistematice produce variația calității produselor peste aceste limite. Practic, se înregistrează pe niște fișe variația calității produselor (alegîndu-se reprezentarea cea mai adecvată, eventual prin cîteva operații simple: mediere, însumare etc.). Fișele avînd marcate limitele de calitate între care se consideră că procesul se desfășoară normal arată și momentul în care este necesară intervenția pentru prevenirea fabricării produselor de calitate necorespunzătoare. În lucrarea [3] se prezintă cele mai frecvent utilizate tipuri de fișe de control.

Controlul calității produselor sau controlul tehnic de calitate se referă la analiza atît a intrărilor (materii prime), cît și a ieșirilor (produse). Deoarece operația de control costă dar nu produce valoare este necesar să se facă la un

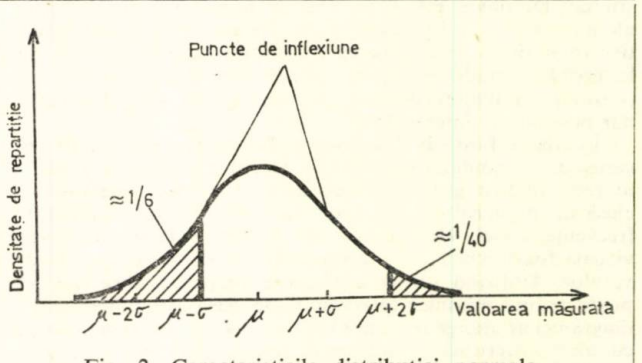


Fig. 2. Caracteristicile distribuției normale.

cost cît mai redus minimizîndu-se în acelaşi timp riscul de a introduce sau a scoate din procesul de fabricaţie materiale necorespunzătoare. Prin aplicarea metodelor de analiză statistică se poate deduce cantitatea minimă de material sau numărul minim de unităţi de produs care trebuie verificate — proba — astfel încît să se poată conchide asupra întregii cantităţi de material sau produs — populaţia. În lucrarea [3] sînt descrise metodele folosite cel mai frecvent pentru determinarea mărimii probei, precum şi tabelele statistice folosite la controlul de calitate.

4. Utilizarea analizei statistice în conducerea proceselor industriale

Pentru a conduce un proces industrial este necesar să existe un algoritm, o succesiune logică de operaţii care trebuie efectuate, un model de operare a procesului. O clasificare a modelelor utilizate pentru conducerea proceselor este următoarea [4]:

— *modele procedurale* care includ condiţiile ce trebuie impuse procesului şi succesiunea logică a etapelor de urmat — se folosesc de obicei în prezent în exploatarea instalaţiilor (regulament de fabricaţie, instrucţiuni de lucru);

— *modele calculatorii*, care leagă variabilele dependente de cele independente prin sisteme de ecuaţii liniare (cum este ecuaţia (4)) sau neliniare.

Analiza statistică a datelor obţinute în funcţionarea unei instalaţii se poate face deci:

— în scopul îmbunătăţirii condiţiilor incluse într-un model procedural, model care există în orice caz;

— pentru obţinerea unui model matematic prin a cărui utilizare, de regulă cu un calculator electronic, să se îmbunătăţească funcţionarea instalaţiei.

Un proces poate fi astfel condus încît să producă nu numai produsul dorit, dar şi o „cantitate de informaţii privind modul de îmbunătăţire a procesului" [5]. Se poate astfel realiza îmbunătăţirea funcţionării procesului şi perfecţionarea continuă a modelului procedural printr-o investigare permanentă care devine noul mod de operare a instalaţiei — operarea evolutivă, prescurtat EVOP (Evolutionary Operation).

În cazul cînd se urmăreşte obţinerea unui model matematic pentru conducerea instalaţiei aceasta se face de regulă pentru conducerea procesului cu un calculator. Operarea evolutivă nu implică folosirea ulterioară a unui calculator de proces, ea este o metodă permanentă de conducere a instalaţiei care foloseşte cîteva noţiuni de statistică.

4.1. *Operarea evolutivă*

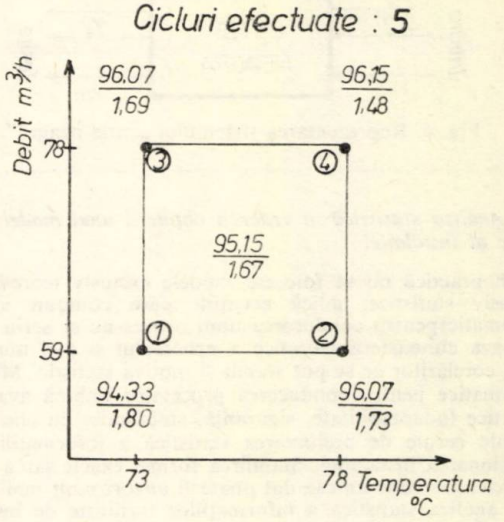
Regulamentul de fabricaţie prescrie condiţiile normale de operare care sînt condiţiile de operarea cele mai bune cunoscute în momentul elaborării sale. Operarea statică înseamnă reproducerea exactă a acestor condiţii şi împiedică evoluţia conducerii procesului. Desigur, nu se pot admite abateri arbitrare de la condiţiile normale de operare deoarece se poate întîmpla să se depăşească limitele specificaţiilor de calitate ale produsului.

În metoda EVOP se efectuează cicluri de modificări mici — de regulă în limitele prevăzute de regulamentul de fabricaţie pentru condiţiile normale de operare. Aceste cicluri de modificări sînt planificate şi se repetă după scheme simple. Prin aplicarea succesivă a fiecărei variante de condiţii de operare se acumulează informaţii despre variabilele dependente (randamente, proprietăţi fizice ale produsului) în vecinătatea condiţiilor normale de operare. Prin analiza statistică a acestor informaţii se pot stabili noile „condiţii normale" de operare ale procesului, mai bune decît cele precedente.

Datorită variaţiilor care apar în calitatea materiei prime şi nivelurile stabilite pentru variabilele independente comandate ale procesului, precum şi erorilor de măsurare ale aparaturii, informaţiile pe care le furnizează procesul sînt afectate de numeroase abateri într-un domeniu relativ mare — informaţiile sînt furnizate pe un fond de zgomot. Gradul de automatizare a instalaţiei şi erorile instrumentelor de măsură determină nivelul zgomotului în informaţiile pe care le furnizează procesul. Pentru ca efectele (pe care le au asupra răspunsurilor procesului modificările variabilelor) să poată depăşi nivelul zgomotului, în EVOP se acţionează pe două căi:

— se fac modificări intenţionate ale variabilelor;

— se repetă aceste schimbări pentru micşorarea nivelului zgomotului şi se calculează media răspunsurilor obţinute.



Variabila modificată	Efectele asupra răspunsurilor [%]	
	Randament	Conţinut de produşi grei
Temperatura	+ 0,91 ± 0,84	- 0,14 ± 0,35
Debitul	+ 0,91 ± 0,84	- 0,18 ± 0,35

Fig. 3. O porţiune într-un panou de informare în operarea evolutivă.
Raporturile sînt: la numărător randamentul în %, la numitor conţinutul de produşi grei în %.

Încrederea ce se poate acorda rezultatelor obţinute se evidenţiază în EVOP prin indicarea dublului abaterii standard, adică rezultatele se dau sub forma ($\bar{y} \pm 2s$) domeniu care include într-o proporţie de 19/20 din cazuri valoarea reală (a se vedea şi fig. 2). Valoarea $\bar{y}$ se referă aici la efectul unei modificări.

În procesele operate numai de personalul instalaţiei se pot introduce variaţii intenţionate numai asupra a două, cel mult trei, variabile în acelaşi timp, altfel necesităţile de supraveghere şi de prelucrare a informaţiilor obţinute depăşesc posibilităţile existente în mod normal în instalaţie.

În figura 3 se prezintă o parte a unui panou de informare în EVOP. Exemplul se referă la o reacţie pentru care s-au făcut modificări la variabilele temperatura mediului de reacţie şi debitul de recirculare (reacţia avînd loc într-un reactor cu recirculare externă). Cele mai bune condiţii de operare cunoscute sînt cele din punctul 1 (73°C şi 59 m³/h). Cele patru puncte au fost parcurse de cîte cinci ori. Lîngă fiecare punct au fost indicate valorile medii după cinci cicluri atît pentru randament, cît şi pentru conţinutul de produşi grei. În centru sînt trecute valorile medii ale celor două răspunsuri peste toate cele patru puncte. În tabelul din figura 3 sînt redate rezultatele calculelor — efectele modificărilor asupra răspunsurilor sub forma ($\bar{y} \pm 2s$). Se poate observa că: asupra randamentului ambele modificări au o influenţă bună (creştere) şi certă ($\bar{y} > 2s$); asupra conţinutului de produşi grei influenţa este tot bună (scădere), dar nesigură ($2s > \bar{y}$). Examinînd ambele rezultate se poate trage concluzia că următorul punct cu cele mai bune condiţii de operare cunoscute va fi punctul 4 (78°C; 78 m³/h) urmînd ca în jurul acestuia să se efectueze alte cicluri EVOP.

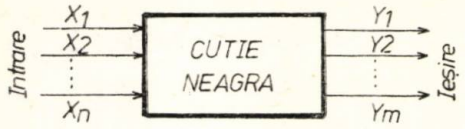


Fig. 4. Reprezentarea sistemului „cutie neagră".

4.2. *Analiza statistică în vederea obţinerii unui model matematic al instalaţiei*

În practică nu se folosesc modele exclusiv teoretice sau exclusiv statistice, adică ecuaţiile care compun modelul matematic pentru conducerea unui proces nu se scriu numai pe baza cunoaşterii teoretice a procesului şi nici numai pe baza corelărilor ce se pot stabili şi motiva statistic. Modelele matematice pentru conducerea proceselor îmbină avantajele teoretice (adaptabilitate, siguranţă, stabilitate) cu cheltuielile scăzute cerute de prelucrarea statistică a informaţiilor din funcţionarea instalaţiei. Stabilirea formei exacte sau a valorii coeficienţilor într-un caz dat poate fi uneori mult mai uşoară prin analiza statistică a informaţiilor furnizate de instalaţia respectivă decît prin efectuarea de cercetări pentru cunoaşterea teoretică adecvat de precisă, cercetări care pot depăşi ca timp sau cheltuieli resursele alocate proiectului respectiv.

Pentru a obţine informaţiile necesare elaborării modelului matematic instalaţia trebuie operată în diverse condiţii — altfel modelul nu va fi adecvat pentru conducerea procesului în situaţii altele decît cele normale. Procedura de alegere a numărului de încercări şi a condiţiilor de efectuare a lor, necesare şi suficiente pentru rezolvarea problemei cu precizia cerută se numeşte planificarea experienţelor. Deoarece efectuarea acestor experienţe într-o instalaţie în funcţiune este foarte costisitoare (personal suplimentar, obţinerea în anumite perioade de produs necorespunzător) un obiectiv important în planificarea experienţelor este acela de a se reduce numărul total de experienţe necesare.

Un concept important în analiza statistică pentru obţinerea unui model al procesului industrial este acela de *cutie neagră* — un sistem cibernetic a cărui structură este ignorată şi se corelează ieşirile cu intrările (a se vedea fig. 4). Pentru cazurile în care abordarea teoretică este imposibilă aplicarea acestui concept şi corelarea pur statistică (ecuaţii de tip (4)) a ieşirilor cu intările este singura cale de a constitui un model matematic pentru conducerea procesului.

4.3. *Analiza celor două direcţii*

Din cele expuse s-au desprins caracteristicile celor două direcţii de analiză statistică a proceselor industriale:

a) — operarea evolutivă prezintă următoarele avantaje:
— aparat statistic simplu (medie, abatere standard);
— cantitate relativ mică de date prelucrate;
— orice îmbunătăţire a modului de operare este preluată imediat ca mod normal de operare;
— nu se obţine de regulă produs necorespunzător calitativ;

iar ca dezavantaje se pot considera:

— nu există o măsură a apropierii de optimul în funcţionarea instalaţiei;
— alegerea pasului de variaţie a parametrilor la încercări este dificilă şi riscantă — un pas prea mic lungeşte perioada de încercări, iar un pas prea mare poate aduce perturbări în funcţionarea instalaţiei;

b) — analiza statistică în vederea obţinerii unui model matematic pentru conducerea procesului prezintă următoarele inconveniente:

— deoarece este necesară o cunoaştere foarte amănunţită a procesului cantitatea de date ce urmează să fie prelucrate este considerabilă, iar aparatul statistic este complex şi necesită colectarea şi prelucrarea automată a datelor;
— proiectul de experimentări necesită cheltuieli mari legate de:
— instalarea unor aparate speciale de măsură;
— prezenţa unor echipe de experţi în instalaţie pe durata experimentării;
— obţinerea unor cantităţi mari de produs care nu corespunde specificaţiilor calitative.

Avantajele existenţei unui model matematic pot fi sintetizate astfel:

— operarea procesului se face în condiţii foarte apropiate de optim;
— tratarea avariilor se face rapid şi corect.

Se poate observa că avantajele EVOP ţin de prezentul operării instalaţiei, iar analiza statistică pentru obţinerea modelului matematic îşi va da roadele în viitor. În ceea ce priveşte dezavantajele acestea se traduc în diferenţele de cheltuieli:

EVOP practic nu necesită cheltuieli dosebite fiind un mod de operare a instalaţiei foarte apropiat de operarea normală, pe cînd în celălalt caz este vorba de o perioadă excepţională în funcţionarea instalaţiei şi care determină costuri excepţionale de funcţionare, la care trebuie adăugate cheltuielile cu achiziţionarea calculatorului de proces.

★

Analiza statistică oferă deci posibilitatea unei orientări corecte în domenii care se caracterizează prin exîstenţa unei mase mari de informaţii care trebuie tratate şi interpretate într-un timp scurt. Sub acest aspect aplicarea analizei statistice în vederea îmbunătăţirii conducerii (operării) proceselor industriale devine din ce în ce mai mult o necesitate, dată fiind complexitatea proceselor care se utilizează în prezent.

Bibliografie

1. Yule, G. U., Kendall, M. G. „Introducere în teoria statisticii", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1969.
2. Ceauşescu, D. „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice", Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.
3. Glück, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
4. Savas, E. S., „Conducerea cu calculatoare a proceselor industriale", Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
5. Box, G.E.P., Draper, N. R., „Operarea evolutivă", Ed. tehnică, Bucureşti, 1975.

CORNELIU V. RADU
Institutul politehnic — Bucureşti
Facultatea de inginerie chimică,
Catedra „Organizarea şi conducerea industrială"

▲▲▲

Tîrgul internațional de la Leipzig, 1976

Ediția de toamnă a Tîrgului de la Leipzig, a 50-a de la întemeierea Republicii Democrate Germane, a avut loc între 5 și 11 septembrie a.c. Această manifestare internațională, care și-a cîștigat un renume binemeritat și-a desfășurat activitatea sub aceeași deviză tradițională „Pentru comerț mondial și progres tehnic", promovînd în mod susținut dezvoltarea pe plan mondial a industriei și a cuceririlor științei și tehnicii din lumea întreagă.

Bucurîndu-se de o amplă participare, prin prezența a 6 000 de expozanți, din circa 50 de țări, care și-au expus produsele pe o suprafață de 270 000 m², Tîrgul a creat condiții optime de etalare a bazei tehnico-materiale, de oglindire a profilului economic și a ritmului de dezvoltare și de modernizare tehnologică a producțiilor din toate statele participante.

Ediția de toamnă din acest an a cuprins următoarele domenii principale și grupe de specialitate: chimia, cu grupele „produse agrochimice", „fibre chimice", „instalații chimice" și „mașini de producere și prelucrare a materialelor plastice"; mașini textile, textile finisate și îmbrăcăminte cu grupele „tehnica textilă în plin progres" și „confecții"; sticlă, și ceramică; vehicule; articole de sport și camping; interscola.

În cadrul Tîrgului, chimia și instalațiile chimice s-au bucurat de un deosebit succes, datorită avîntului pe care acestea l-au cunoscut. Pe o suprafață expozițională de 38 000 m², reprezentanți a 800 de întreprinderi producătoare și de export din 25 de țări au oferit, prin exponatele prezentate o imagine clară asupra realizărilor obținute. Ponderea în această ramură a fost deținută de către firme de renume, care au prezentat ingenios diversitatea de produse de calitate, în special echipamente și materiale destinate unei producții mai raționale și unor procese de finisare de mare productivitate.

Prezentă pentru a 24-a oară la Tîrg, țara noastră a înregistrat și în acest an un însemnat succes, fiind reprezentată prin 15 întreprinderi de comerț exterior, care au expus în standuri amenajate pe ramuri, o gamă variată de produse chimice, noutăți în domeniul aparaturii pentru radiouri și televizoare, al mobilei, vehiculelor, confecțiilor, produselor alimentare. La standul de produse chimice au fost prezentate articole tehnice din cauciuc, îngrășăminte chimice, săpunuri și detergenți, lacuri și vopsele, insecticide, medicamente, coloranți, produse cosmetice, prelucrate din material plastic și produse petroliere. Paleta de produse românești a oglindit înaltul nivel de dezvoltare a sectorului de chimie, suscitînd interesul deosebit al specialiștilor și al vizitatorilor. Calitatea produselor românești, în special cele cosmetice, a fost recunoscută, produsului cosmetic Pell-Amar conferindu-i-se Medalia de aur a Tîrgului.

Republica Democrată Germană, țara gazdă, a deținut un rol de frunte printre țările participante, prezentînd, prin intermediul a 2 800 unități de comerț exterior și industriale, o gamă variată de produse de bună calitate. Uzinele de stat-Leuna au oferit amoniac pentru agricultură, caprolactamă pentru fibre sintetice, lacuri, coloranți, rășini, catalizatori. Uzinele chimice de stat-Buna au expus polietilenă de joasă presiune tip A 61 pentru recipiente cu o capacitate de pînă la 100 l, țevi din PVC cu o mare rezistență la frecare, poliacrilatul D 360, poliesterul Schopau 1N 1334 B pentru impregnarea hîrtiilor speciale destinate decorațiunilor și industriei de mobilă, cauciuc sintetic, PVC pentru căptușirea cablurilor, rășini poliuretanice. Combinatul de stat-Bitterfeld a prezentat substanțe pentru protecția plantelor, insecticide, schimbători de ioni-Wofatit, site moleculare-Ceosorb, catalizatori-Vanadin. A atras în mod deosebit atenția insecticidul cu mare eficacitate Mutox®. Din partea combinatului petrochimic de stat-Schwedt au fost aduse la Tîrg produse petrochimice, lubrifianți, parafine, ceruri, tananți etc. Sub marca de fabricație „Pneumat" uzina de stat pentru anvelope-Fürstenwald a oferit profile de pneuri pentru roți de tracțiune, profile radiale pentru automobile etc. La grupa de specialitate „Instalații chimice", ponderea au deținut-o utilajele pentru prelucrarea și distilarea petrolului și prepararea gazelor naturale. De asemenea au fost apreciate instalația pentru absorbția gazelor cu conținut de fluor, mașinile de turnat prin injecție „Trusioma", care pot fi adaptate la orice situație, în funcție de necesitățile beneficiarului și mașinile pentru turnare și sprițuire, extrudere și expandare.

U.R.S.S. a organizat o expoziție colectivă pe o suprafață de 11 000 m², la care 23 de organizații comerciale au prezentat peste 6 000 de produse din cele mai diverse ramuri industriale. 80% din exponate în special din domeniul chimiei, al medicinei, electrotehnicii au fost etalate pentru prima dată la acest Tîrg. Au fost prezentate circa 30 de noi procedee din diferite domenii ale științei și ale tehnicii. Vizitatorii au putut lua cunoștință pentru prima dată cu producția automatizată a unor elemente de memorie pe bază de ferită. Au mai fost oferite procedee de obținere a polietilenei, a poliuretanului și a fibrelor chimice, aparate de mare sensibilitate pentru controlul și măsurarea concentrației ionilor de hidrogen, electrozi de sticlă industriali, cromatografe, produse fotochimice.

Republica Populară Polonă, a fost prezentă în sectorul chimiei prin intermediul firmei Cieh, care a oferit instalații chimice de mare productivitate, materiale plastice, produse pe bază de sulf, produse din cauciuc și coloranți. Vizitatorii s-au interesat, de asemenea, de aparatele și instalațiile destinate tehnicii nucleare pentru protecția impotriva radiațiilor și măsurarea radiațiilor. O noutate au constituit-o cele două tipuri de radiometre expuse.

Republica Socialistă Cehoslovacă a fost reprezentată de 23 de organizații de comerț exterior. Firma Chemapol A. G. — Praga a expus produse chimice și farmaceutice, ca acizi organici, rășini sintetice, coloranți și medicamente, precum și produse cosmetice. Chemapol A. G. — Bratislava, a oferit vizitatorilor pesticide, substanțe pentru protecția plantelor, materiale plastice, fosfați, pirite, glicoli, fenoli, amine, acizi monoclor acetici, hexametilentetramină, paraformaldehide.

Republica Populară Ungară a expus instalații chimice, mașini pentru industria textilă, produse chimice, produse pentru tehnica medicală, material didactic etc. Printre noutăți a fost apreciat detectorul de mare sensibilitate cu cristal scintilator, care reduce doza de iradiere în medicina nucleară.

Pe o suprafață mărită, față de anul trecut Republica Populară Bulgaria a expus produse chimice, cosmetice, farmaceutice, mașini pentru prelucrarea lemnului, produse alimentare.

R. S. F. Iugoslavia a oferit în special produse chimice, organizînd un stand colectiv format din 12 întreprinderi pe profil.

Țările în curs de dezvoltare deși iau parte în majoritate la sesiunile din primăvară ale Tîrgului, la ediția din toamnă, India, Siria, Iran, Liban, Maroc, Nigeria, Brazilia, Mexic, Ecuador și-au etalat cu succes rezultatele înregistrate în ceea ce privește dezvoltarea industriei. Din rîndul țărilor capitaliste, circa 1500 de expozanți din 26 de state au oferit cele mai reprezentative produse ale marilor concerne, ale asociațiilor industriale și ale întreprinderilor de import și export. Din Republica Federală Germania au luat parte aproape toate marile concerne chimice, firme producătoare de mașini de prelucrare a materialelor plastice, de utilaje pentru tehnica medicală. ATO-Chimie Rhône-Poulenc și Concernul de cauciuc Michelin din Franța au prezentat ultimele noutăți din aceste industrii. Din S.U.A. cel mai reprezentativ concern de chimie a fost Dow-Chemical Company. Prin noutățile aduse la Tîrg, Japonia a făcut cunoscut vizitatorilor avîntul pe care l-a luat sectorul instalațiilor chimice. Tîrgul de la Leipzig a oferit o bază fundamentală pentru schimburi de experiență tehnico-științifică, pentru desfășurarea unor ample tranzacții comerciale și a unui vast program de manifestări.

Au avut loc simpozioane internaționale cu temele, „Poliuretanul" și „Materialele de umplutură pentru poliuretani înalți", conferințe de specialitate „Produse agrochimice", „Producerea și prelucrarea fibrelor chimice", „Mașini pentru producerea și prelucrarea materialelor plastice" și „Instalații chimice". La colocviul cu tema „Siliconi" a participat un mare număr de specialiști.

La buna desfășurare a activității Tîrgului au contribuit modul de organizare a serviciului de informații care a furnizat zilnic date privind diverse domenii, facilitînd totodată un bogat schimb de material documentar, precum și toate serviciile auxiliare care au înlesnit munca specialiștilor și a vizitatorilor.

◇◇◇◇

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Previziuni privind producția mondială de acid sulfuric

Un grup de experți britanici au dat recent publicității un studiu de prognoză privind evoluția producției și consumului de acid sulfuric pe plan mondial, pînă în anul 1985. Din acest studiu se desprinde concluzia că la nivelul anului 1985 creșterea consumului va fi mai mare decît cea a capacităților de producție.

Pe plan mondial se apreciază că indicele mediu anual de creștere a consumului de acid sulfuric va fi 6,8% în perioada 1976—1980 și de 4,6% în perioada 1981—1985. Indicele mai mare de creștere a consumului pînă în anul 1980 este determinat de numărul mare de instalații de îngrășăminte fosfatice preconizate a se construi în această perioadă pe plan mondial.

În industria acidului sulfuric vor apare noi materii prime în anii care urmează, datorită restricțiilor tot mai mari legate de poluarea mediului înconjurător. În acest sens, în multe țări a devenit obligatorie valorificarea gazelor reziduale rezultate din arderea combustibililor cu sulf. Astfel, din studiul sus-amintit rezultă că în perioada 1976—1985 peste jumătate din noile capacități de acid sulfuric ce urmează a fi construite în Japonia și în S.U.A. vor folosi ca materii prime gaze reziduale deși procedeele existente duc la un preț de cost mai mare decît în cazul acidului sulfuric din sulf sau din pirite.

Creșterea consumului de acid sulfuric în deceniul următor nu se datorește numai creșterii consumului de îngrășăminte fosfatice ci și apariției de noi consumatori de acid sulfuric ca, de exemplu, termopavajele necesare acoperirii drumurilor, obținerea unor betoane cu sulf, realizarea unor spume pentru izolații termice etc.

Consumul mondial de acid sulfuric în perioada 1976—1985, defalcat pe regiuni geografice în mil.t. este redat în tabelul 1.

Tabelul 1

mil. t.

	1976	1980	1985
Europa de vest	29,8	36,5	41,4
Europa de est	29,8	38,4	50,4
America de Nord	34,5	39,3	45,6
Asia și Oceania	18,0	25,1	32,5
Africa de nord și centrală	4,3	9,1	13,3
Africa de sud	5,1	9,5	13,8
Total mondial	121,5	157,9	197,9

Din examinarea tabelului 1 rezultă, ca urmare a dezvoltării întregii industrii, că țările socialiste din răsăritul Europei vor ocupa în 1985 primul loc în privința consumului de acid sulfuric, depășind consumul din țările vest-europene și al celor din America de Nord.

Tendințe în alegerea instalațiilor de electroliză

Toxicitatea mercurului a generat limitarea instalațiilor de electroliză cu catod de mercur. Astfel standardele din S.U.A. limitează cantitatea totală de emisiuni zilnice de mercur a unei electrolize la 2,25 kg indiferent de mărimea instalației. În Canada s-a propus o nouă reglementare care limitează emisiunile de mercur la maximum 3,5 g zilnic pentru fiecare tonă de clor produsă, situație în care o instalație de electroliză cu o capacitate de producție de 100 t/zi clor nu poate să depășească 350 g/zi. În această situație una din instalațiile vechi de electroliză amplasate la Quebec urmează a fi dezafectată.

Oricum într-o astfel de situație specialiștii se orientează spre celulele cu diafragmă. Îmbunătățirile aduse acestor celule în ultimul timp în Japonia și S.U.A. fac ca acestea să prezinte mult interes și din punct de vedere economic. Celulele cu diafragmă din asbest nu mai satisfac nici ele existențele actuale. Introducerea unor pulberi de polimeri între fibrele de asbest pentru a realiza o diafragmă mai subțire și cu o stabilitate mecanică mai bună a fost un prim pas în acest domeniu. În prezent se cercetează intens realizarea de diafragme microporoase. Pentru obținerea acestora una dintre metode care se află în curs de experimentare în prezent, constă din includerea unor cristale solubile în filme din polimeri urmată de eliminarea cristalelor prin dizolvare, iradiere sau prin mijloace mecanice. Se apreciază că o celulă echipată cu un anod metalic și cu o diafragmă microporoasă poate funcționa continuu 2—3 ani fără o întreținere deosebită.

În prezent o altă tendință care se conturează constă în mărirea suprafeței celulelor pentru a se restrînge numărul lor într-o instalație de o capacitate dată.

Îmbunătățirile aduse pînă în prezent celulelor de electroliză s-au axat în principal pe înlocuirea anozilor de grafit cu anozi metalici în vederea reducerii consumului de energie electrică. Teoretic, consumul de energie electrică pe tona de clor este de 1 750 kWh. Practic însă acest consum se ridică la 2 650 kWh/t de clor. Pierderile de energie pot fi grupate în două categorii și anume: pierderi ohmice în conductori și în electrolit inclusiv pierderile de distribuție în structura celulei și pierderile provocate de schimbările ireversibile care au loc pe suprafața electrodului. Pierderile ohmice au putut fi înlăturate în mare măsură prin îmbunătățirea formei anodului. Pînă acum o celulă de electroliză funcționa în condiții economice cu o densitate de curent de 2,3 kA/m² la o tensiune de 3,41 V. Din această tensiune 66% (2,25 V) a fost alocată procesului de descompunere, 10% (0,33 V) supratensiunii anodului și catodului, 12% (0,4 V) se consumau în structura anodului, 2% (0,12 V) în barele conductoare și 1,5% (0,05 V) la contacte. Prin introducerea anozilor de metal supratensiunea a fost redusă de la 0,12 la 0,03 V, iar pierderile de tensiune datorită structurii anodului de la 0,5 V la 0,14 V.

Introducerea anozilor metalici a prelungit de 4 ori durata de utilizare continuă a celulei în comparație cu anozii din grafit.

tehnico-științifice

Valorificarea propilenei și a altor olefine prin reacții de disproporționare

Disproporționarea olefinelor prin procese catalitice de disproporționare într-o olefină mai mică și o olefină mai mare deși descoperită încă din anul 1964 nu a cîștigat pînă în prezent teren aplicativ din cauza prețului de cost rezultat, care era mai mare decît al aceloraşi olefine obținute prin alte căi. Datorită creșterii prețului materiilor prime și a greutății obținerii acestora, reacțiile de disproporționare au devenit în prezent interesante și din punct de vedere economic. Primele cercetări axate pe disproporționarea olefinelor au fost efectuate de către companiile Phillips Petroleum, Goodyear și Shell Oil. Compania Phillips Petroleum a folosit-o în fabricarea neohexenei, un intermediar destinat industriei parfumurilor. Instalația de disproporționare dispune de o capacitate de 220 t/an și produce neohexenă prin disproporționarea diizobutilenei cu etilenă. În prezent aceeași companie experimentează într-o instalație-pilot obținerea 1,13-tetradecadienei din ciclododecenă și etilenă.

Secția din Canada a companiei Gulf Oil operează de cîțiva ani o instalație pentru disproporționarea propilenei la etilenă și 2-butenă în prezența unui catalizator de oxid de tungsten pe suport de siliciu. Instalația dispune de o capacitate de producție de 16 000 t/an butene și a fost închisă de curînd cînd pentru propilenă au fost găsite alte căi mai avantajoase de valorificare.

În cadrul companiei Shell s-au pus la punct numeroase procedee de disproporționare și de oligomerizare. Astfel etilena este oligomerizată la alfaolefine între C_4 și C_{40}. Dintre acestea se separă fracția C_{10}—C_{18} care se valorifică. Fracția conținînd olefine cu mai puțin de 10 atomi de carbon este reintrodusă în reactor pentru o nouă oligomerizare, iar fracția grea conținînd între C_{20} și C_{40} este izomerizată cu ajutorul unui catalizator de oxid de magneziu. Produsele rezultate sînt amestecate cu etilenă și trecute peste un catalizator de oxid de reniu pe suport de alumină. În aceste condiții se produce un proces de disproporționare din care rezultă alfaolefine mai mici, ce sînt mai bine valorificate.

Compania Goodyear a pus la punct un proces de disproporționare în fază omogenă cu ajutorul căruia din ciclopentenă se obține un polipentenamer care se prezintă ca un elastomer cu proprietăți foarte bune de prelucrare, cu rezilienţă ridicată și cu o rezistență superioară de abraziune.

Polimerul rezultat este foarte indicat în fabricarea anvelopelor. Catalizatorul folosit în acest procedeu constă dintr-un amestec de halogenuri de tungsten, cloruri de alchilaluminiu și etanol în solvenți organici.

Polipentenamerul rezultat nu este realizat pe scară industrială și el ar constitui un înlocuitor al polibutadienei.

În R. F. Germania, Compania Stereokautschukwerk din Dormagen folosește reacțiile de disproporționare pentru obținerea polipentenamerilor din ciclopentenă.

În literatura de specialitate din ultimii ani se semnalează un foarte mare număr de brevete axate pe reacții de disproporționare. Toate procedeele sînt catalitice și pot fi împărțite în funcție de catalizatorul folosit în procese în cataliză omogenă și procese în cataliză heterogenă. În procesele în cataliză heterogenă se folosesc drept catalizatori oxizi de metale, ca, de exemplu, oxidul de tungsten, oxidul de molibden sau oxidul de reniu, pe suport de silice sau de alumină. În trecut se proceda la încălzirea catalizatorilor înainte de întrebuințare, dar în procedeele mai noi catalizatorii folosiți sînt activi la temperatura camerei.

În procesele de disproporționare în cataliză omogenă, catalizatorii folosiți sînt în general solubili în solvenți organici ca benzenul sau monoclorbenzenul. Acești catalizatori sînt compuși dintr-un complex a unei halogenuri a unui metal de tranziție și un component al unui alt metal. De obicei se folosește hexaclorura de wolfram în etanol și diclorură de etilaluminiu. Un alt amestec de catalizatori folosiți în procesele de disproporționare în cataliză omogenă, conține hexaclorură de wolfram și butillitiu, precum și un amestec de molibden diclordinitrozilbispiridină și diclorură de etilaluminiu, care sînt activi la temperatura camerei.

Dubla legătură a unei olefine poate fi disproporționată cu o aceeași olefină sau cu o altă olefină. De asemenea pot fi disproporționate și dienele, precum și hidrocarburile ciclice nesaturate.

Reacțiile de disproporționare urmate de cele de izomerizare încep să prezinte un tot mai mare interes industrial. Astfel, din două molecule de propilenă rezultă o moleculă de etilenă și una de 2-butenă. Aceasta poate fi izomerizată la 2-butenă care la rîndul ei disproporționată în continuare cu propilenă duce, la obținerea de etilenă și 2-pentenă care la rîndul ei poate fi izomerizată la 1-pentenă. În continuare disproporționarea 1-pentenei cu propilenă duce la etilenă și 2-hexenă, așa încît prin acest șir de reacții din propilenă se pot obține după necesitate olefine superioare. Astfel, izomerizarea 2-hexenei la 1-hexenă urmată de o reacție de disproporționare cu propilenă duce la obținerea etilenei și a 2-heptenei. În final 2-heptena se poate izomeriza la 1-heptenă care disproporționată cu o cantitate suplimentară de propilenă duce la formarea de etilenă și 2-octenă. În rezumat, din șase molecule de propilenă se formează cinci molecule de etilenă și o moleculă de 2-octenă.

Trebuie subliniat faptul că olefinele C_7—C_8 pot fi hidroformilate pentru obținerea de alcooli necesari fabricării plastifianților iar olefinele C_{12}—C_{14} pot fi utilizate la alchilarea benzenului, compușii rezultați, sulfonați ulterior putînd fi folosiți în industria detergenților.

Un alt domeniu în care se întrevede că procesul de disproporționare va cunoaște largi utilizări în perspectivă este cel al disproporționării olefinelor ciclice. Un caz particular îl constituie polimerizarea ciclopentenei care duce la un foarte util polipentenamer. În prezent există catalizatori care pot produce după dorință elastomerul respectiv, fie în structură *cis*, fie în structură *trans*. Polimerul în structură *trans* se aseamănă din punct de vedere al proprietăților, cu cauciucul natural și va cîștiga mult teren în industria anvelopelor radiale.

În timp ce experții apreciază că polimerizarea olefinelor ciclice în sisteme catalitice omogene ar putea să devină prima utilizare importantă a proceselor de disproporționare a olefinelor, procedeele de creștere al lanțului olefinelor prin reacții de disproporționare nu prezintă pentru moment interes din punct de vedere economic.

Noi tehnologii

Un procedeu catalitic de obținerea într-o singură fază a oxamidei, cianformamidei sau a cianogenului din acid cianhidric pus la punct de compania Hoechst. Procedeul a fost experimentat timp de peste șase luni într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 10 t/lună oxamidă, și pe baza rezultatelor obținute se preconizează realizarea unei instalații industriale. Se întrevede posibilitatea utilizării oxamidei ca îngrășămînt, ca stabilizator sau ca produs intermediar pentru diverse sinteze organice. Cianoformamida este de asemenea utilizată ca intermediar, iar cianogenul este întrebuințat ca fumigant, precum și în numeroase sinteze organice.

Noutatea procedeului Hoechst constă în faptul că în locul apei ca mediu de reacție se poate folosi o soluție diluată de acid acetic sau acetonitril, situație în care reacția se desfășoară cu o viteză de 3 000 de ori mai mare. În proces se introduce acid cianhidric și un exces mic de oxigen peste cel necesar stoichiometric, în prezența unei soluții de azotat de cupru. Pentru obținerea oxamidei sau cianformamidei se folosește ca solvent o soluție apoasă de acid acetic în timp ce pentru obținerea cianogenului se utilizează acetonitrilul. Reacția are loc la presiunea atmosferică într-o singură fază.

În cazul obținerii oxamidei, se folosește o soluție de acid acetic de 80%, temperatura de lucru fiind între 60—80°C. Reacția decurge practic stoichiometric cu o selectivitate pentru oxamidă de 99—99,5%. Pe măsura formării oxamidei aceasta cristalizează. Precipitatul este colectat pe la baza reactorului și centrifugat pentru recuperarea catalizatorului care este reciclat. După spălare și uscare oxamida are un conținut de peste 99% și conține 0,02—0,05% cupru. Ea poate

fi folosită ca atare nemaifiind necesară o nouă purificare. În timpul procesului de formare a oxamidei se formează circa 0,3% bioxid de carbon și 0,1% cianogen. Gazele reziduale, conținînd în principal excesul de oxigen, bioxid de carbon, cianogen precum și urme de acid cianhidric pot fi eliminate după spălare sau folosite pentru întreținerea arderii la un cazan de aburi. Autorii procedeului susțin că acesta nu creează probleme în ceea ce privește poluarea mediului înconjurător.

Dacă temperatura de reacție se menține sub 60°C se formează cianformamidă cu un randament de 80%. Dacă se înlocuiește acidul acetic folosit ca mediu de reacție cu o soluție de 90—95% acetonitril, se formează cianogen cu un randament de peste 90% la temperaturi variind între 60 și 80°C. Din masa de reacție cianogenul se poate separa fie prin distilare azeotropică, fie prin distilare extractivă.

★

Un *nou procedeu de fabricare a metilizobutilcetonei* într-o singură fază a fost prezentat de compania japoneză Tokuyama. El constă dintr-o condensare reductivă a acetonei cu hidrogen. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 500 kg/zi metilizobutilcetonă. Metilizobutilcetona, folosită pe scară largă ca solvent industrial se obține pînă în prezent în instalații industriale printr-un procedeu care comportă următoarele trei faze: condensarea aldolică a acetonei la diacetonalcool, deshidratarea acesteia cu acid la oxid de mesitil și reducerea catalitică a acestuia la metilizobutilcetonă. Randamentele pe faze sînt însă reduse și procedeul este greoi. Noul procedeu prezintă avantajul că decurgînd într-o singură fază și cu randamente mari, se obține o reducere sensibilă a volumului investițiilor, precum și o reducere a consumurilor specifice de materii și de utilități.

Punctul cheie al noului procedeu Tokuyama de fabricare a metilizobutilcetonei constă din punerea la punct a unui catalizator bifuncțional. Aceasta constă din fosfat de zirconiu pe care este dispersat paladiu în granule fine a căror mărime nu depășește 30 Å. Acest catalizator rezistă la impuritățile existente în acetonă și în hidrogen și ca atare materiile prime nu trebuie purificate în prealabil. Catalizatorul realizat are de asemenea și o bună stabilitate termică și mecanică care îi permite o lungă perioadă de utilizare. În instalația-pilot în care a fost experimentat, după o perioadă de utilizare continuă de 3000 h nu a manifestat o reducere a gradului de conversie sau a selectivității. În cazul în care noul catalizator manifestă semne de oboseală, el poate fi cu ușurință regenerat.

Procedeul Tokuyama de obținere a metilizobutilcetonei constă din introducerea acetonei și a hidrogenului într-un raport molar de 1 la 0,2—0,4, într-un preîncălzitor și apoi în reactorul cu pat fix care funcționează la presiuni de 20—50 at și temperaturi între 120 și 180°C. Gradul de conversie al acetonei la o singură trecere este de 30—40%. În condiții optime selectivitatea reacției la metilizobutilcetonă depășește 95 moli %. Ca subproduse rezultă alcoolul izopropilic și diizobutilcetona. Din proces nu rezultă ca subproduse nici diacetonalcool nici metilizobutilcarbinolul. Căldura de reacție este preluată din reactor cu ajutorul unui fluid purtător de căldură, iar produsele de reacție sînt apoi răcite în preîncălzitorul de acetonă. După răcire produsele de reacție sînt separate pentru recuperarea hidrogenului nereacționat care se reintroduce în circuit. Produsele fluide rezultate din reacție sînt supuse unei distilări din care acetona nereacționată este separată pe la vîrful coloanei și reintrodusă în reactor în timp ce metilizobutilcetona separată pe la baza coloanei este trimisă la o purificare finală.

Un principal avantaj al procedeului Tokuyama constă în faptul că pentru industrializare nu sînt necesare materiale de execuție speciale. Reactorul poate fi construit din oțel inoxidabil. Autorii procedeului subliniază că pe o aceeași instalație, în funcție de condițiile de lucru stabilite se poate obține fie metilizobutilcetonă singură, fie metilizobutilcetonă și oxid de mesitil. Purificarea metilizobutilcetonei decurge într-o coloană de distilare din care aceasta se separă pe la partea superioară.

★

Compania Mitsubishi Petrochemical din Japonia a prezentat un foarte interesant *procedeu pentru fabricarea hexametileniminei*, în industria antidăunătorilor, la fabricarea unor agenți anticorozivi, la fabricarea unor agenți de înmuiere a țesăturilor, precum și la fabricarea unor aditivi pentru industria de prelucrare a cauciucului.

Fabricarea hexametileniminei conform procedeului amintit constă din hidrogenarea caprolactamei în prezența unui catalizator de cobalt-reniu dispersat într-un solvent alcătuit dintr-o parafină superioară ca, de exemplu, tridecanul. Pe măsura formării produsului el trebuie imediat evacuat din zona de reacție, în condițiile acestea obținîndu-se produsul cu un grad de conversie și o selectivitate de peste 90%.

Caprolactama lichidă este preîncălzită și introdusă împreună cu un exces de hidrogen într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de amestecare care funcționează la presiunea de 20 at și temperatura de 200°C. Masa de reacție rezultată este trecută printr-un răcitor în care se preîncălzește hidrogenul, apoi prin al doilea în care se preîncălzește caprolactama, și apoi printr-un separator de gaz-lichid. Hidrogenul separat este recomprimat și apoi reintrodus în circuit, iar masa de reacție fluidă este introdusă într-o coloană de distilare. Din coloană, pe la partea superioară se separă caprolactama nereacționată, solventul și o mică cantitate de subproduse cu punct de fierbere coborît, care sînt reintroduse în circuit. Hexametilenimina brută rezultată din coloană poate fi utilizată ca atare la fabricarea antidăunătorilor și a aditivilor necesari industriei cauciucului. Pentru obținerea unei hexametilenimine purificate produsul brut trebuie introdus într-o nouă coloană din care se separă apă și impuritățile grele. După purificare hexametilenimina are o concentrație de min. 99%, iar impuritățile reziduale constau din n-hexilamină, caprolactamă și apă.

Ținînd seama de condițiile relativ blînde de reacție, de folosirea unei materii prime ieftine, de realizarea procesului într-o singură fază, de obținerea unor randamente de conversie bune și de faptul că materiile prime nereacționate sînt reintroduse în circuit, autorii procedeului apreciază că noul procedeu de fabricare a hexametiliminei va cunoaște în viitorul apropiat o largă utilizare industrială.

★

Un *nou procedeu economic pentru fabricarea trimetilhidrochinonei*, un intermediar de bază pentru sinteza vitaminei E, a fost pus la punct de către compania japoneză Teijin.

Trimetilhidrochinona se obține prin procedeele convenționale pornind de la 2,3,6-trimetilfenol. Acesta este oxidat la 2,3,6-trimetilbenzochinonă care reacționează cu fitolul sau izofitolul. Cheltuielile legate de acest procedeu sînt mari iar materia primă, trimetilfenolul este limitată, el rezultînd ca subprodus la fabricarea crezolului.

Compania Teijin înlocuiește 2,3,6-trimetilfenolul cu fenol și metanol. Procedeul nou conține trei faze și se afirmă că nu duce la formarea de subproduse. Procedeul a fost experimentat cîțiva ani într-o instalație-pilot și acum este apt pentru a fi industrializat.

În prima fază care constă din metilarea fenolului acesta amestecat cu metanolul este introdus într-un reactor umplut cu un catalizator pe bază de oxid de magneziu. Acest catalizator poate fi regenerat de mai multe ori și are în total o durată de utilizare de un an. La temperaturile cuprinse între 350 și 430°C la care are loc reacția, selectivitatea procesului de metilare pentru 2,4,6-trimetilfenol este de peste 95%. În paralel rezultă ca produse secundare mici cantități de hidrocarburi aromatice neconvertibile ca toluenul, precum și derivați metametilați ca, de exemplu, 2,3,4,6-tetrametilfenolul.

Din reactor masa de reacție trece printr-o coloană de separare din care fracțiunile convertibile sînt reciclate, fracțiunile grele și apele reziduale sînt trimise la epurare, iar fracțiunea de 2,4,6-trimetilfenol este introdusă în cea de a doua fază a procedeului, și anume faza de oxidare.

Compania Teijin a pus la punct o nouă metodă de oxidare a 2,4,6-trimetil-

fenolului la 4-hidroxi-2,4,6-trimetil-2,5-ciclohexadien-1-ona cu randamente bune. Oxidarea decurge într-un reactor special construit în care 2,4,6-trimetilfenolul este introdus împreună cu oxigenul molecular în contact cu un flux continuu de soluții alcaline care acționează drept catalizator. Reacția decurge la temperaturi joase și la presiuni relativ joase. Din reactor masa de reacție este introdusă într-o coloană de separare. Din aceasta, 2,4,6-trimetilfenolul nereacționat este reintrodus în circuit, iar apele reziduale sînt separate de 2,4,6-trimetilciclohexadien-1-ona. Acesta din urmă este introdus într-un reactor în care are loc cea de a treia fază a procesului, și anume o rearanjare moleculară.
În procesul de rearanjare moleculară apar probleme legate de puritatea trimetilhidrochinonei, de randament și de consum de catalizator. Procesul decurge sub presiuni și temperaturi ridicate, în prezența unei soluții apoase alcaline. După rearanjare masa de reacție este supusă unui proces de separare și uscare. Compania afirmă că noul procedeu este foarte competitiv din punct de vedere economic.

★

Un *procedeu de valorificare a deșeurilor menajere* a fost pus la punct de laboratoarele Battelle-Columbus Ohio din SUA. Procedeul experimentat într-o instalație-pilot permite obținerea unor gaze bogate în metan. Principalele avantaje pe care le prezintă noul procedeu sînt următoarele:

— nu necesită separarea materialelor neorganice din deșeurile menajere;

— rezultă gaz metan cu randamente foarte mari în raport cu conținutul de substanțe organice existent în deșeuri.

— permite valorificarea ulterioară a deșeurilor metalice și din sticlă.

— permite obținerea unui volum foarte redus de reziduuri;

— permite folosirea unei game foarte variate de deșeuri.

Pe baza rezultatelor obținute în instalația-pilot rezultă că procedeul este economic numai dacă instalația industrială dispune de o capacitate de prelucrare de minimum 2 000 t deșeuri menajere zilnic.
Metanul rezultă printr-un proces de hidrogazeificare într-un reactor special construit în care deșeurile menajere conținînd în medie 35% carbon, 35% oxigen și 23% umiditate sînt introduse lateral în zona superioară a reactorului, de unde cad în contracurent cu un gaz de sinteză ce se află la temperatura de 1000°C. Produsele anorganice împreună cu gudroanele sînt evacuate pe la partea de jos a reactorului unde întîlnesc în contracurent un jet de aburi care generează gazul de sinteză. De acolo, deșeurile anorganice sînt introduse într-un alt reactor în care sînt răcite cu un curent de apă, care se transformă în abur. Gudroanele antrenate de aburul format sînt apoi separate, sînt introduse într-un oxidator în care se formează gazul de sinteză necesar reactorului de hidrogazeificare.

★

Economia de apă a devenit în ultimii ani o problemă foarte actuală în țările puternic industrializate. *Cercetările recente sînt axate pe revalorificarea integrală a apei folosite cu separarea și valorificarea agenților poluanți.*
La sfîrșitul lunii iunie Institutul american de inginerie chimică a organizat o conferință națională axată pe reutilizarea completă a apei în care s-a propus o cooperare strînsă între industrie, agricultură și gospodăriile de apă ale orașelor pentru refolosirea completă a apei și a produselor chimice extrase prin procesele de purificare. Pe această linie se preconizează de exemplu folosirea apelor reziduale menajere după epurare ca apă de răcire în complexele industriale iar impuritățile extrase să fie transformate în produse vandabile. De asemenea apa de proces, după utilizare, se preconizează a fi epurată și revalorificată ca apă de răcire. Pentru eliminarea sărurilor, procedeele de osmoză inversă permit reducerea concentrației acestora de la 5 500 p.p.m. la sub 300 p.p.m.; în continuare folosirea schimbătorilor de ioni duce la reducerea conținutului în săruri la sub 10 p.p.m.
Cercetătorii de la Institutul tehnologic din New Jersey au determinat activitatea efectivă a unor absorbanți pentru eliminarea unor impurități din apele reziduale. Probele s-au efectuat folosind apele reziduale din industria de prelucrare a țițeiului. Din experimentări a rezultat că alumina activată și cărbunele activ reține peste 90% din conținutul în ioni de calciu și magneziu al acestor ape reziduale; caolina reține 89% din ionii de fluor. În ceea ce privește plumbul, niciunul din materialele testate nu a reținut mai mult de 10%. Pentru reținerea cuprului (peste 91%) cele mai bune rezultate s-au obținut cu alumina activată. Cărbunele activ reține foarte bine cianurile.
Alți cercetători au ajuns la concluzia că nămolurile de ghips rezultate de la desulfurarea gazelor au capacitatea de a reține fosforul din apele reziduale, la un *p*H cuprins între 8,5 și 9,5.
Schemele de epurare a apelor uzate pentru refolosirea lor integrală cuprind următoarele faze:

— o fază de epurare biologică după care nămolurile sînt folosite în agricultură, iar apa epurată trimisă la faza următoare;

— o fază de epurare fizico-chimică cu valorificarea unor produse rezultate din epurare, iar apa epurată este trimisă la faza următoare;

— o fază de demineralizare din care apa epurată poate fi folosită la o termocentrală, sau ca apă de răcire.

Între cele trei faze există și o serie de bucle ce vor fi folosite în cazul în care gradul de impurități dintre faze este mult sub cel limită admis, și se poate evita parțial una din cele trei faze.

Procedeul Montedison de tratare a cenușilor de pirită

În prezent este mai economic a fabrica acid sulfuric din sulf recuperat decît din pirite, datorită pe de o parte costului relativ redus al sulfului recuperat, iar pe de alta utilajelor costisitoare necesare în cazul prelucrării piritelor. Dacă se recuperează oxizii de fier din cenușa de pirită, atunci este posibilă și reutilizarea acestui procedeu.
Spania are se pare cele mai mari rezerve de pirită din lume și în consecință o industrie dezvoltată de acid sulfuric care prelucrează această materie primă.
De curînd s-a anunțat că la Huelva se va construi pentru Aprovechamiento Integral de Piritas Sa (APISA) o instalație ce va calcina 1 mil.t/an pirite, după procedeul Montedison de clorurare volatilă în pat fluidizat. Fabrica va intra în producție în 1977.
Clorurarea are loc într-un reactor în pat fiuidizat în condiții slab oxidante.
Astfel se asigură ca oxizii de fier să nu fie cloruraţi și pierduți împreună cu arsenul și clorurile metalelor neferoase.
Reacțiile chimice de bază sînt:

$$MeO + Cl_2 \rightarrow MeCl_2 + 1/2\,O_2$$

(Me = Pb, Au, Zn, Cu, Ni, Co)

$$MeS + Cl_2 \rightarrow MeCl_2 + S$$

Sulful este trecut în SO_2 și trece în curentul de gaze cu clor. Este necesar să se lucreze la temperatură ridicată pentru a asigura o viteză de reacție mare și pentru a menține clorurile formate sub formă de vapori. (Peste temperatura critică volatilitatea clorurilor metalice este direct proporțională cu temperatura).
Întrucît apa hidrolizează parțial clorul și clorurile, hidrocarburile nu pot fi utilizate pentru combustie.
În schimb oxizii de fier sînt reduși la magnetită (Fe_3O_4) într-un reactor separat încălzit prin injecție directă de combustibil. Apoi materialul calcinat trece într-un vas de clorurare unde magnetita este reoxidată; căldura degajată menține constantă temperatura de reacție.
Pentru a se asigura recuperarea integrală a metalelor neferoase este necesar să se mențină un exces de clor în gazele care părăsesc patul fluidizat.
Gazele reziduale sînt trecute printr-un spălător Venturi, unde sînt reținute clorurile metalelor neferoase. Acestea sînt apoi recuperate printr-o serie de precipitări și extracție cu solvenți.

Acid fosforic direct cu 40—50% P_2O_5 din roci fosfatice de calitate inferioară

Dezvoltarea fabricării acidului fosforic pe plan mondial duce inevitabil la reducerea disponibilităților de rocă fosfatică de calitate superioară utilizată pînă în prezent ca materie primă. În consecință crește interesul pentru procedeele capabile să prelucreze economic roci fosfatice de calitate inferioară. Un ase-

menea procedeu a fost studiat şi pus la punct de societatea niponă Nissan Chemical Industries în colaborare cu Hitachi Ship Building Engineering şi Nissan Engineering Ltd., pornind de la vechiul procedeu Nissau semihidrat — dihidrat, de care se deosebeşte prin trei lucruri esenţiale, şi anume:
În primul rînd din proces rezultă direct acid fosforic cu 40—50% P_2O_5 fără concentrare, spre deosebire de procedeul iniţial din care rezultă 30% P_2O_5. În al doilea rînd şi cel mai important este faptul că noul procedeu poate prelucra roci fosfatice de calitate inferioară precum şi apatite, acestea din urmă fiind de origine vulcanică. Ori, este cunoscut că pînă în prezent apatitele prezintă dificultăţi, iar în unele cazuri nici nu pot fi utilizate în procedeele semihidrat — dihidrat existente în prezent, datorită unor impurităţi pe care le conţin ce stabilizează semihidratul care numai poate fi astfel recristalizat în gips.
În ambele procedee Nissan sulfatul de calciu cristalizează iniţial sub formă de semihidrat. În cazul procedeului iniţial acesta este rehidratat la gips prin răcire fără a fi separat în prealabil de acidul fosforic rezultat. După noua metodă şi care seamănă ca flux cu procedeele cunoscute Fisons sau NKK, semihidratul se filtrează, după care este repulsat cu un amestec de acid sulfuric — acid fosforic diluat şi apoi recristalizat în gips.
Fosfogipsul rezultat este de calitate superioară, constituind o materie primă ideală pentru industria materialelor de construcţii.
În prezent sînt în funcţiune în Japonia două instalaţii industriale care aplică acest procedeu şi anume una la Toyama ce aparţine Societăţii Nissan şi alta la Miyako a firmei Rasa Industries.

Un procedeu nou de fabricare a nitroglicerinei

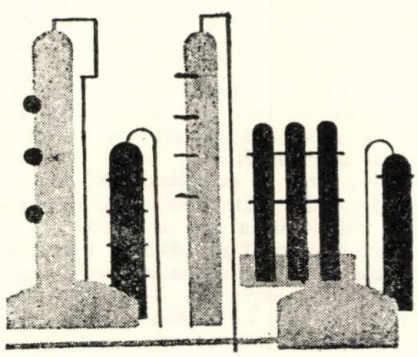
Societatea Bofors construieşte în Suedia o instalaţie care va produce nitroglicerină după o metodă nouă pusă la punct de către aceasta. Obţinerea produsului finit sub formă de pulbere reduce considerabil pericolul pentru muncitorii din secţie.
De asemenea manipularea şi transportul nitroglicerinei praf sub formă de suspensie în apă în vase închise, duce la reducerea concentraţiei în atmosferă de la 2 mg/m³ nitroglicerină, cît este limita în prezent, la 0,1 mg/m³.
Noua instalaţie, care necesită forţă de muncă cu mult mai mică, va costa 15,8 mil. dolari.

Îmbogăţirea uraniului cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni

Asachi Chemical a anunţat că a pus la punct o metodă nouă de îmbogăţire a uraniului care utilizează în faza lichidă răşini schimbătoare de ioni negative.
În prezent uraniul îmbogăţit se obţine în marea majoritate după procedeele de difuziune gazoasă.
Noul procedeu are la bază următorul principiu, şi anume: dacă uraniul există la un loc sub formă hexavalentă şi tetravalentă, atunci uraniu 235 prezintă tendinţa de a se concentra în formă hexavalentă. Aceasta implică o oxidare alternativă a uraniului pe cale chimică.
În prezent Japonia cumpără în totalitate, pentru centralele sale nucleare, uraniu îmbogăţit din S.U.A.

Parfum sintetic de jasmin

Centru de cercetări al societăţii nipone *Sagani* Chemical a sintetizat pe o cale nouă metiljasmonatul constituentul principal al parfumului de jasmină.
În prezent Takasago Perfumery din Japonia fabrică dihidrojasmonatul (tetrahidropiretrona), iar Societatea elveţiană Firmenich îl transformă în metildihidrojasmonat, comercializat sub denumirea de Hedion.
Procedeul *Sagani* porneşte de la acid acetoacetic care necesită a fi prelucrat în opt faze pentru a ajunge la jasmonat de metil. Astfel, acidul acetoacetic este trecut mai întîi în biciclohexan, care apoi cu cianură de sodiu duce la biciclopentanonă. Aceasta din urmă prin alchilare, decarbonatare, hidrogenare şi hidroliză este transformată în jasmonat de metil.



cooperare-dezvoltare

La Gela, în Sicilia, a fost dată de curînd în funcțiune o instalație de fabricare a acrilonitrilului, cu o capacitate anuală de 80 000 t ce aparține societății ANIC. Firma Badger a fost responsabilă cu engineering-ul, livrarea de echipament și construirea instalației.

★

Societățile DSM și AZKO au început construirea a celei de a doua fabrici de metanol, cu o capacitate anuală de 350 000 t. La sfîrșitul anului 1978, cînd aceasta va intra în funcțiune, producția anuală de metanol a societăților amintite va ajunge la 0,7 mil. t.

★

Societatea engleză ICI va livra Egiptului, pe baza unui contract în valoare de 1 mil. lire, catalizatorul necesar pentru două fabrici de amoniac. Prima aparține firmei egiptene SEMADCO și este amplasată la Talkha. Instalația cu o capacitate zilnică de 1 200 t NH_3, este proiectată de Foster Wheeler Italiana după tehnologia ICI și urmează să intre în funcțiune în 1978. Cea de a doua fabrică, proprietatea statului, se construiește la Abu Qir cu asistență tehnică a firmei UHDE GmbH, fiind subvenționată de un consorțiu format din mai multe bănci din Republica Federală Germania.

★

În cursul anului 1976, în cadrul instalației de la Ruisbrock, Belgia, a început producția la scară industrială a acidului fosforic purificat care urmează a fi comercializat sub denumirea de „Prayphos P".
Instalația aparține Societății Prayon și lucrează după tehnologia pusă la punct de către aceasta.
Produsul finit se va utiliza la obținerea detergenților, a fosfaților furajeri, pentru purificarea biologică a apei, precum și la fabricarea sărurilor de fosfatare.

★

Conform datelor publicate în Potasse Magazine, capacitatea de producție a instalației de acid fosforic purificat, în curs de montaj la Grand Couronne — Franța, va fi de 24 000 t/an P_2O_5.
Fabrica va trata zilnic 160 t acid fosforic obișnuit de cale umedă, timp de 300 zile și va produce 80 t/zi P_2O_5 ca acid purificat din care 48 t/zi P_2O_5 ca acid de puritate tehnică și 32 t/zi P_2O_5 ca acid alimentar.

★

La Upton, Anglia, societatea J. W. Chafer a construit o instalație pentru fabricarea celor mai variate tipuri de îngrășăminte lichide, care se afirmă că este cea mai mare de acest fel din Europa. Darea în funcțiune a avut loc în martie 1976 fără nici o problemă tehnică. Instalația prevăzută cu două vase de omogenizare de 50 t, poate produce discontinuu 50 t îngrășăminte lichide în 30 min.
De asemenea fabrica este dotată cu un depozit central cu o capacitate de 13 500 t, echipament pentru încărcare-descărcare, precum și pentru încorporarea acestora.

★

În cadrul combinatului de îngrășăminte cu azot de la Ionava, R.S.S. Lituaniană, a intrat în funcțiune prima linie de fabricare a îngrășămintelor complexe NPK cu o capacitate anuală de 500 000 t fizice.
În actualul cincinal este prevăzută extinderea acestui combinat prin construirea celei de a doua linii de îngrășăminte NPK, identică cu prima și a unor fabrici de amoniac care să producă anual 1 mil. t.

★

La sfîrșitul anului 1976 societatea Mexicană Pigmentos y Productos Quimicos a dat în funcțiune la Tampico fabrica de bioxid de titan.
Instalația cu o capacitate de 30 000 t/an ce poate fi extinsă la 50 000 t/an, lucrează după tehnologia de clorurare ce aparține firmei Du Pont.
Odată intrată în producție aceasta înlocuiește vechea fabrică de 25 000 t/an care aplică metoda cu acid sulfuric.

★

Capacitatea de producție a instalației de etilenamine de la Texas-City S.U.A. aparținînd Societății Union Carbide se va mări pînă la sfîrșitul anului 1978 de la 4 500 t/an la 27 200 t/an.
Acest proiect constituie a doua etapă a unui vast program de dezvoltare a fabricării aminelor. Prima etapă s-a încheiat la sfîrșitul anului 1975 cînd a intrat în producție instalația de la Taft — Louisiana a cărei producție a crescut de la 6 800 t/an la 36 300 t/an.
În acest fel societatea Union Carbide rămîne cel mai mare producător mondial de etilenamine.

★

Grupul Rhône-Poulenc a început construcția unei instalații pentru producerea filmelor de poliester cu o capacitate anuală de 1 500 t.
Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1977.
Este prevăzut ca în următorii doi ani fabrica să-și dubleze capacitatea de producție.

★

La Medea în Algeria se va realiza primul mare combinat de produse farmaceutice din această țară, care se va întinde pe o suprafață de 25 ha. În acest sens firma algeriană Société Nationale des Industries Chimiques (SNIC) a semnat un contract de colaborare cu societatea italiană CTIP.
Investițiile sînt estimate la 200 mil. dolari. Complexul va avea în componența sa instalații pentru a produce: penicilină G, penicilină de semisinteză, tetraciclină, oxitetraciclină și streptomicină. Numărul de salariați va ajunge la 1 050.
Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1980.

★

În Republica Federală Germania la Ludwigshafen, Societatea BASF a dat în funcțiune o fabrică pentru producerea anuală a 12 000 t pigmenți tip Heliogen.
Investițiile s-au ridicat la 50 mil. DM. Produsul finit se utilizează la obținerea vopselelor pentru motoare, nave și materiale plastice.

★

De curînd societatea B. F. Goodrich Chemicals, Australia, a făcut cunoscut că va mări capacitatea de producție a instalației de policlorură de vinil de la Altona, de la 37 000 t/an la 62 000 t/an.
Investițiile urmează să se realizeze pînă în iulie 1977.

★

În S.U.A. la El Paso — Illinois, firma Arthur G. McKee construiește pe baza unui contract semnat cu Shell Chemical o instalație pentru fabricarea, condiționarea și ambalarea a 22 700 t/an erbicide. Aceasta răspunde de proiectare engineering, livrare de utilaje, construcție și darea în funcțiune care va avea loc în a doua jumătate a anului 1977.

★

Cellulose Products of India și Bharat Vijay Mills au format o Societate mixtă pentru construirea în comun la Baroda a unei instalații care să producă anual 800 t etilendiamină și poliamine.
Investițiile sînt estimate la 30 mil. rupii și se vor încheia la sfîrșitul anului 1978.
Know-how-ul pentru fabricarea etilendiaminei s-a obținut de la National Chemical Laboratory.

★

La sfîrșitul anului 1980 va începe exploatarea zăcămintelor de sare din insula Magdalena din Golful Sf. Lawrence — Canada. Producția va fi de 1 mil. t/an, o mare parte din aceasta fiind utilizată pentru dezghețarea șoselelor.
În acest scop s-au alocat 17,4 mil. dolari pentru exploatarea zăcămintelor și 20 mil. pentru amenajarea portului maritim.

★

★

Airco Industrial Gases construiește la Augusta, Georgia — S.U.A. o instalație pentru obținerea a 300 t/zi bioxid de carbon. Aceasta face parte dintr-un program de dezvoltare început cu un an înainte. Sînt prevăzute instalații similare la Torence — California, Morris — Illinois și Sao Paulo — Brazilia.
Intrarea în producție va avea loc în 1978.

★

Societățile argentiniene Secretaria de Estado de Energia, Direcion Nacional de Hidrocarburos și YPF au întocmit un studiu de fezabilitate privind construirea în Argentina la Comodoro Rivadavia a unei mari rafinării care să prelucreze petrolul brut cu conținut ridicat de sulf din zona San Jorge.
Se are în vedere montarea și a unei fabrici de acid sulfuric, care va fi folosit în cadrul complexului de la Puerto Madryn.
Concomitent cu aceasta, s-a avut în vedere realizarea unor instalații care să producă metanol și acetilenă.

★

Societatea indiană Gujarat State Fertilizer a semnat un contract de colaborare cu firma Linde A. G. privind proiectarea și livrarea de echipament pentru un complex petrochimic care să producă amoniac, uree, metanol și sulf recuperat.
Capacitatea de producție la intrarea în funcțiune în 1979 va fi de: 1 350 t/zi amoniac, 1 600 t/zi uree, 10 t/zi metanol și 33 t/zi sulf după procedeul Claus.

★

În Kenia va începe în curînd exploatarea zăcămintelor de pirită de la Kakamega din apropierea lacului Victoria. Rezervele sînt estimate la circa 23 mil. t. Minereul conține 40% sulf și este complet lipsit de arsen și metale neferoase, constituind o foarte bună materie primă pentru industria metalurgică.
De asemenea la Mombasa este prevăzut a se construi un combinat de îngrășăminte cu azot și complexe, care va lucra după procedeul Stamicarbon.
Realizarea acestuia se va face cu asistență tehnică a Societății Coppée — Rust.

★

Industria de îngrășăminte chimice a R. S. F. Iugoslavia este prevăzută a se extinde considerabil. Astfel, au început construcțiile privind etapa a treia de dezvoltare a Combinatului chimic de la Prahova, care urmează a se termina în a doua jumătate a anului 1977. Sînt prevăzute a se realiza cinci fabrici noi și anume: o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 1 500 t/zi alta de acid fosforic de 600 t/zi P_2O_5, astfel că anual se va ajunge la o producție de 1 mil. t. acid fosforic, o fabrică de fosfat monoamoniacal cu o capacitate de 400 t/zi, și alte două pentru producerea a 50 000 t/an tripolifosfat de sodiu și respectiv 4 500 t/an fluorură de aluminiu.
Investițiile se ridică la 2 200 mil. dinari din care 250 mil. dinari vor fi asigurate de către R. P. Ungară și vor fi rambursate în 15 ani sub formă de produse finite.
Instalația de acid sulfuric se va construi au ajutorul tehnic al firmei Lurgi și va lucra după procedeul Bayer cu dublă cataliză. Fabrica de acid fosforic se realizează în colaborare cu societatea Krebs și va aplica tehnologia Rhône — Poulenc. Fosfatul monoamoniacal se va obține după procedeul Minifos al firmei Fison și va servi ca produs intermediar cu fosfor în instalația de granulare a ureofosfaților de amoniu (UAPK).

★

Pe baza procedeului Schell-Koppers, urmează să se construiască o unitate prototip, cu capacitatea de 150 t/zi de gaze din cărbune, care va fi amplasată la Sarre — în R. F. Germania. Noua instalație, prevăzută să funcționeze în 1977, trebuie să asigure o gazeificare aproape totală a tuturor sorturilor de cărbune, fără formare de subproduse, cu o capacitate mare și cu garanții speciale pentru protecția mediului natural. Gazul produs astfel va fi utilizat la obținerea hidrogenului, la fabricarea unui produs ce poate fi adăugat gazului natural, la sintetizarea amoniacului, a metanolului sau a diverse hidrocarburi.

★

Potrivit unui studiu realizat de societatea americană „Predicastis", consumul mondial de îngrășăminte cu fosfor va ajunge în anul 1985 la 43,4 mil. t. față de 22,9 mil. t în 1972 și 10,4 mil. t în 1960. S.U.A. realizează circa 40% din producția mondială de fosfați și aproximativ 25% din îngrășămintele cu fosfor.
În prezent, aproximativ o treime din producția de fosfați a S.U.A. este destinată exportului, sub forma brută sau ca îngrășăminte. Totalul producției americane de derivate conținînd fosfor s-a ridicat în anii 1972—74 la 7,918 mil. t (P_2O_5) și se prevede să ajungă la 13,775 mil. t în 1985. Această creștere se va datora, în mare parte, produselor destinate agriculturii a căror piețe de desfacere marchează un ritm de dezvoltare ridicat. Consumul de îngrășăminte cu fosfor în S.U.A. a reprezentat aproape 9 mil. t în 1975, amestecurile complexe rămînînd în continuare sortimentul cel mai solicitat. Creșterea cea mai evidentă, pe termen lung, se înregistrează la superfosfați concentrați și la fosfat biamoniacal.

★

Firma engleză Imperial Chemical Industries urmează să construiască la Rozenburg, în Olanda, o instalație de fabricare a propilenei, cu o capacitate finală de 120 mii t/an. Această instalație, care va intra în funcțiune la finele anului 1978, va fi cea mai mare de acest gen, construită de firma respectivă în afara granițelor Angliei. Acțiunea este justificată de ritmul rapid de creștere — 15—20%/an — a cererii de propilenă în țările din Europa de vest.

★

Un contract de asistență tehnică a fost semnat între societatea algeriană de hidrocarburi „Sonatrach" și societatea japoneză „Showa-Oil-Ltd" specializată în tehnica rafinării țițeiului, care prevede formarea de cadre algeriene pentru marele complex petrochimic de la Arzew, din vestul Algeriei. Noile cadre algeriene vor fi specializate în conducerea procesului tehnologic al acestui complex petrochimic.

★

În Iran sînt alocate fonduri importante pentru dezvoltarea producției de fibre chimice. Ca urmare, societatea „Garsylon Corporation" construiește la Khorammabad o fabrică de nylon 6, cu o capacitate de 16 mii t/an, prevăzută să intre în funcțiune către sfîrșitul anului 1977. În același an se estimează să producă o altă uzină, amplasată la Ispahan, cu următoarele capacități: 18 600 t/an fibre poliesterice, 8 000 t/an fire poliesterice și 19 000 t/an fibre acrilice. Pentru realizarea produselor de bază se prevede construirea a două fabrici: una de caprolactamă de 80 000 t/an și alta de dimetiltereftalat de 70—80000 t/an.

★

În Afganistan a fost construită, în cooperare cu U.R.S.S., o uzină de îngrășăminte chimice cu o capacitate de 105 mii t/an uree. Materia primă utilizată este gazul natural de la Sheberghan. Se prevede ca în cursul viitorului plan septenal, specialiștii sovietici să construiască în Afganistan o uzină cu o capacitate anuală de 300 000 t/an uree, precum și alte unități de îngrășăminte chimice.

★

Se estimează că Ecuadorul va realiza în anul 1985 o cantitate de 672 mii t produse petrochimice. Proiectele pentru construirea uzinelor respective au la bază acordul de la Cartagena de dezvoltare a industriei din Ecuador și vor necesita investiții în valoare de 240 mil. dolari.

★

În proiectul de dezvoltare a producției de îngrășăminte chimice din Turcia intră și extinderea com-

plexului de la Mersina. Aici urmează să intre în funcțiune, în anul 1982, cel de-al 4-lea complex industrial cu o capacitate anuală de: 330 mii t uree, 554 200 t amoniac, 420 mii t diamoniu-fosfat, 214 500 t acid fosforic, 3 150 t criolită, 2 618 t fluorură de aluminiu.

★

Materialele plastice autodegradabile sînt pe cale de a-și face apariția în Franța unde vor fi comercializate de SFB (Societatea franceză a materialelor plastice biodegradabile). Exploatate, pînă acum, de creatorii lor, timp de doi ani în Suedia, aceste materiale plastice se dovedesc foarte rentabile. Ele conțin un aditiv care le face să se autodegradeze la 3—12 luni de la fabricare. Cele mai importante aplicații ale unor astfel de materiale plastice sînt prevăzute în agricultură.

★

Industria chimică din Irlanda a devenit un sector economic dinamic, creșterea sa depășind produsul național brut cu 60%. Această dezvoltare se face prin Institutul de dezvoltare industrială din Irlanda, cu ajutorul unor societăți străine. Astfel, societatea Du Pont de Nemours proiectează să construiască în Irlanda o uzină pentru fabricarea bioxidului de titan. De asemenea, societatea „Irish Chemical Co." este interesată aici în producția de alcool, glucoză și amidon, iar societatea „Titrigin Eireann Teoranta" construiește în prezent, în apropiere de localitatea Cork, un important complex de fabricare a ureei și amoniacului, care va utiliza gazul natural ce se extrage în acest centru irlandez. Viitorul industriei chimice irlandeze este, de altfel, legat de prospecțiunile ce se fac pentru descoperirea și exploatarea țițeiului și a gazelor naturale în largul coastelor Irlandei.

★

Brazilia își dezvoltă, în continuare, industria de prelucrare a țițeiului. În anul 1975 instalațiile societății braziliene „Petrobras" au prelucrat 50,3 mil. m^3 de petrol. În prezent se află în curs de realizare sau urmează să înceapă construirea unor noi obiective, cum sînt: rafinăria de la Arancaria (statul Parana) cu o capacitate de 20 000 m^3/zi; rafinăria de la Sao José dos Campos (statul Sao Paolo) cu o capacitate de rafinare de 30 mii m^3/zi. Vor spori, de asemenea, capacitățile de prelucrare a rafinăriilor de la Metaripe și Betim (ambele în statul Minas Gerais), a rafinăriei de la Sao José (statul Sao Paolo), a rafinăriei de la Manans (statul Amazonia) și altele.

★

În ultimii doi ani R. P. Polonă a importat din R. D. Germană o mare cantitate de produse cosmetice, în circa 140 sortimente. Valoarea importului de cosmetice din R.D.G. este de peste 5,5 mil. ruble. De remarcat că firma de cosmetice din R.D.G. are în R. P. Polonă, două magazine proprii de desfacere.

★

Întreprinderea poloneză de comerț exterior CIECH a încheiat cu firma BASF, una din cele mai mari producătoare de chimicale din R.F.G., un acord pe cinci ani privind schimburile reciproce de produse, a căror valoare urmează să crească de la 42—46 mil. dolari în 1976, la circa 77 mil. dolari în 1980. Firma BASF va livra produse din toate sectoarele sale de fabricație, iar întreprinderea poloneză materii prime și diverse produse chimice, printre care sulful deține poziția prioritară.

★

Potrivit aprecierilor Institutului Internațional al Producătorilor de Cauciuc Sintetic, cererea mondială de cauciuc sintetic în 1976 este de 8,2 mil. t., cu 10% mai mult ca în anul trecut. Consumul mondial de cauciuc sintetic se prevede să crească în 1981 cu 28% față de 1976 atingînd cantitatea de 10,5 mil. t.; în 1986 se prevede o sporire cu 24% față de 1981 ridicîndu-se la o producție de 13 mil. t. Cantitatea de cauciuc sintetic utilizată din totalul general de cauciuc în 1986, va fi de 69% față de 65% în 1975.

★

„Portugal" — noua companie petrolieră națională a Portugaliei, cooperează cu firma britanică Badger Ltd. pentru executarea lucrărilor de extindere a rafinăriei de la Porto. Noua unitate, în valoare de 150 mil. dolari, va fi în măsură să furnizeze anual 50 mii t benzen, 140 mii t toluen, 30 mii t *o*-xilen, 90 mii t *p*-xilen, 4 000 t solvenți aromatici etc. Uzina urmează să fie terminată la sfîrșitul anului 1978, sau începutul anului 1979.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 5-SULFONAMIDO-2,3-INDOLDIONATIOSEMICARBAZONEI

BREVET R.S.R. NR. 59986

Invenția se referă la un procedeu de preparare a 5-sulfonamido-2,3-indoldionatiosemicarbazonei prin tratarea sulfanilamidei cu cloralhidrat și clorhidrat de hidroxilamină, în prezența sulfatului de sodiu cristalizat, în mediu apos, la temperatura de fierbere, urmată de ciclizarea izonitrozoderivatului obținut, în mediu de acid sulfuric și de condensarea cu tiosemicarbazidă în mediu slab acid.

Invenția prezintă următoarele avantaje:
— constituie un procedeu simplu, ușor de realizat;
— pornește de la materii prime accesibile.

Substanța 5-sulfonamido-2,3-indoldionatiosemicarbazona are proprietăți antivirotice (inhibă sinteza hemaglutininei virusului vaccinal și reduce biosinteza acestuia) și o toxicitate redusă.

Dosar nr.: 63566
Data înregistrării: 06.06.1970
Data publicării: 30.03.1976

Int. cl.: C 07 d 27/42
Cl.: 12 p, 2

Autori:
Prof. farm. Iosif Selmiciu
Prof. dr. Mihai Duca
Prof. farm. Emanoil Grigorescu
Ing. Constanța Murgescu
Dr. Mircea Alexandrescu

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, București

din țările socialiste

U.R.S.S.

Măsurile privind dezvoltarea îngrășămintelor chimice și a produselor pentru protejarea plantelor în U.R.S.S. prevăd pentru anul 1980, o producție de 143 mil. t îngrășăminte chimice, ceea ce reprezintă o creștere de 1,6 ori față de 1975. În 1980 vor fi livrate agriculturii 120 mil. t îngrășăminte. De asemenea, va fi îmbunătățit nivelul tehnic al produselor. Se prevede o modernizare a industriei îngrășămintelor potasice. Producția acestora urmează să se majoreze cu 36% în cincinalul 1976—1980 fiind planificată realizarea unui volum anual, la sfîrșitul perioadei, de circa 26 mil. t. În acest scop sînt prevăzute investiții de 1253 mil. ruble (față de 700 mil. ruble în cincinalul precedent) pentru construirea de noi capacități totalizînd 8,9 mil t. De remarcat că, în prezent, U.R.S.S. deține o pondere de circa o treime din producția mondială de îngrășăminte potasice și de circa 18% din exportul mondial, fiind al doilea furnizor ca importanță, după Canada.

★

La Djambul (R.S.S. Kazahă) se construiește o uzină de fosfor, cu o capacitate de producție proiectată de circa 150 mii t fosfor anual. Se prevede ca, aici, în 1977, să fie dată în exploatare prima linie de producție cu o capacitate anuală de 110 mii t. În final, uzina din Djambul va fi cel mai mare producător de fosfor pe scară mondială.

În ce privește zăcămintele de fosforite, Kazahstanul ocupă locul al 2-lea în U.R.S.S., după peninsula Kola. În 1980, extracția de fosforite va ajunge în Kazahstan la 22,5 mil.t. urmînd ca producția respectivă de îngrășăminte cu fosfor să ajungă la 3,8 mil. t.

★

Specialiștii din industria chimică sovietică au pus la punct un clei epoxidic universal care lipește metalele și materialele plastice armate cu fibră de sticlă atît în aer, cît și sub apă, care poate avea un grad ridicat de salinitate. O placă metalică, lipită cu acest clei universal, se desprinde numai prin aplicarea unei forțe de 120 kg/cm². Cleiul este destinat îndeosebi reparării navelor.

R. P. Chineză

În districtul Tzinshan, din Sanhai, se află în construcție cea mai mare unitate industrială din acest municipiu: complexul petrochimic, care reflectă dezvoltarea susținută a industriei chimice și de prelucrare a țițeiului din R. P. Chineză. În prima etapă aici vor intra în funcțiune 6 unități principale, 4 auxiliare și alte obiective anexe. Pentru construirea acestui complex a fost necesară ridicarea unui dig pe litoralul Mării Chinei de Est, cu o lungime de 8,5 km.

Planurile inițiale prevedeau că acest complex să fie realizat în doi ani, dar constructorii și specialiștii în petrochimie chinezi au construit principalele instalații necesare producției într-un an și jumătate.

R. P. Ungară

În R. P. Ungară a început construcția unei instalații pentru separarea ortoxilenului cu o capacitate de producție de 77 000 t/an la combinatul petrochimic de la Szazhalombata. Tot aici a fost pusă în funcțiune cea de a doua instalație de 260 000 t/an pentru separarea hidrocarburilor aromatice, precum și o instalație de anhidridă maleică. Capacitatea de prelucrare a rafinăriei se mărește cu încă 1,5 mil. t. anual ajungînd în final la 9 mil. t.

R. S. F. Iugoslavia

În cincinalul 1976—1980, în industria chimică a R.F.S. Iugoslavia, vor fi investite 1529 mil. dolari pentru modernizarea și extinderea capacităților de producție, respectiv cu 39% mai mult decît în cincinalul precedent. Ritmul mediu anual de creștere a producției în această ramură industrială va fi de 14%, comparativ cu 8% pe ansamblul industriei.

În cadrul programului de investiții, o atenție deosebită se acordă petrochimiei. Așa, de exemplu, pentru 1980 a fost planificată o producție de 600 mii t materiale plastice (de patru ori mai mult decît în 1975) și de 130 mii t fibre sintetice (cu 65% mai mult ca în 1975).

R. P. Bulgaria

În 1980 volumul producției industriei chimice bulgare va crește de 1,8 ori, comparativ cu 1975, urmînd ca această ramură să furnizeze 12% din producția industrială a țării. Pînă la sfîrșitul actualului cincinal va fi încheiată construirea unui mare complex industrial pentru producția de materiale plastice. În 1980, comparativ cu 1975, producția de materiale plastice, gudroane sintetice și cleiuri va crește de 3 ori. În producția de medicamente, Bulgaria a activizat, în ultimii ani, cooperarea cu țări avansate în acest domeniu, astfel încît, în prezent, are disponibilități de produse farmaceutice pentru export.

La sfîrșitul celui de al 7-lea cincinal industria chimică din Bulgaria va da agriculturii aproximativ 717 mii t îngrășăminte cu azot și 450 mii t îngrășăminte cu fosfor. Ca materii prime pentru îngrășămintele cu azot se utilizează, pe scară tot mai largă, gazele naturale. Se estimează că, datorită noilor capacități ce vor intra în funcțiune, vor fi satisfăcute cerințele interne de îngrășăminte chimice și se va dezvolta exportul acestora. În anii cincinalului va progresa, de asemenea, și producția de substanțe pentru protecția plantelor. În acest sens se pregătește construirea unui mare complex de fabricare a produselor fitofarmaceutice la Stara-Zagora.

R. P. Polonă

La Gdansk, în R. P. Polonă, a intrat parțial în producție o rafinărie modernă de petrol, care va produce, cu întreaga capacitate, în primăvara anului 1977. Costul total, inclusiv amenajările anexe, este evaluat la 11 miliarde zloți. Rafinăria are o capacitate de prelucrare de 3 mil. t țiței și produce benzină, lubrifianți, asfalt și altele. Tot aici se prevede construirea unei fabrici de produse de bază pentru obținerea fibrelor sintetice.

De asemenea, urmează să se construiască un nou complex petrochimic, care se va compune din cîteva fabrici ce vor produce: 200 mii t/an clorură de polivinil, 190 mii t/an sodă caustică, solvenți și alte produse chimice.

★

În R. P. Polonă se construiește o instalație pentru fabricarea etilenoxidului cu o capacitate de producție de 60 000 t/an, precum și o instalație pentru fabricarea etilenglicolului cu o capacitate de producție de 55 000 t/an. Aceste instalații folosesc procedeul Shell și sînt realizate în colaborare cu grupul vest-german Uhde.

Pe linia extinderii valorificării bazelor proprii de materii prime se prevede construirea a două instalații de gazeificarea cărbunilor avînd o capacitate de producție de 350 000 m³/oră. Una din instalații se prevede a alimenta o instalație de metanol și una de amoniac. Cea de a doua instalație de gazeificarea cărbunilor se prevede a deservi cu gaze combustibile pe rețea diferiți consumatori.

Pe linia dezvoltării producției de îngrășăminte la Police se vor construi în colaborare cu un grup de firme franceze, două instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 750 t/zi fiecare, o instalație de uree cu o capacitate de producție de 1 200 t/zi, precum și o instalație pentru fabricarea de îngrășăminte complexe cu o capacitate de producție de 2 600 t/zi.

★

Prima instalație poloneză pentru transformarea cărbunilor în combustibili lichizi va fi pusă în funcțiune de către Institutul de carbochimie de la Wyry de lîngă Katowice. Instalația va avea o capacitate de prelucrare de 1200 t de cărbune în 24 ore.

Pînă în 1978, în R. P. Polonă vor intra în funcțiune: o uzină de transformare a cărbunelui în gaz și 3 uzine de transformare a cărbunelui în combustibili lichizi. Uzina de prelucrare a cărbunelui în gaz va prelucra 300 t cărbune pentru a produce 12 mil. m³ gaze.

◇◇◇◇

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Absorbția etilenei în soluții de crom într-o coloană cu umplutură. Este de dorit să se cunoască separat valorile coeficienților reali de transfer de masă și suprafața interfacială efectivă pentru a înțelege mai bine diferiții factori care influențează aceste valori precum și pentru prevederea influenței reacției chimice asupra vitezei de transfer de masă.

Viteza de absorbție chimică a etilenei în apă de brom a fost studiată la presiune atmosferică, la 20—30°C, într-o coloană umplută cu inele Raschig. Suprafața interfacială efectivă, calculată după teoria unei reacții de ordinul pseudo-unu, este în concordanță cu valorile extrapolate din alte valori raportate.

Hug, A., Ind. Eng. Chem., Fundam., 15, nr. ?, mai 1976, p. 99—101.

Cu privire la extracția cu amine cu catenă lungă. Extracția acidului azotic cu tri-*n*-hexilamină dizolvată în benzen. S-a studiat extracția acidului azotic cu tri-*n*-hexilamină, la concentrații slabe de acid, cu ajutorul titrărilor potențiometrice difazice. Extracția acidului în faza organică a fost urmărită prin măsurarea potențialului electrodului de sticlă, la 25°C, ca o funcțiune a concentrației totale a ionului hidrogen în faza apoasă. Datele experimentale, tratate atît grafic, cît și numeric, pot fi explicate prin formarea în faza organică a combinațiilor: $THAHNO_3$ și $(THAHNO_3)_2$ (unde THA = tri-*n*-hexilamina). Tot astfel, rezultatele obținute în încercările de extracție efectuate cu concentrații de acid mai mari de 1 M, ar putea fi explicate prin formarea în faza organică a unor combinații de forma: $THAHNO_3.H_2O$, $THA(HNO_3)_2$ și $THA(HNO_3)_3 . H_2O$.

Aguilar, M., Chemica Scripta, 9, nr. 2, 1976, p. 58—65.

Cercetarea extracției alcoolilor în sistemele de tipul dimetilsulfoxid-heptan-alcooli alifatici. În vederea stabilirii posibilităților de utilizare a dimetilsulfoxidului (DMSO) drept agent de extracție pentru alcoolii rezultați în procesele de oxidare a petrolului, s-au determinat, folosind sisteme de modelare, echilibrele de solubilitate în amestecurile de heptan și DMSO. Drept alcooli model s-au utilizat etanolul, *n*-propanolul, *n*-butanolul, *n*-pentanolul, *n*-hexanolul, *n*-heptanolul, *n*-decanolul. Pentru alcolii etilic și *n*-decilic s-au determinat izotermele de solubilitate și liniile de legătură. Din datele obținute rezultă că DMSO este un agent de extracție selectiv pentru alcolii inferiori C_2—C_5 și mai puțin selectiv pentru alcoolii C_6—C_{10}. S-a stabilit că un mic adaos de apă în sistem favorizează procesul de extracție, ușurează reextracția alcoolilor și recircularea solventului (DMSO).

Wolski, T., Przem. Chim., 55, nr. 6, iun. 1976, p. 310—313.

Cu privire la viscozitatea „efectivă" a dispersiilor lichid-lichid. Dispersiile lichid-lichid trebuie să fie nestabile. Ele au importanță în procesele în care două faze lichide nemiscibile sînt agitate și pompate în vederea inducerii unui transfer de masă și/sau de căldură. Autorii au efectuat un studiu experimental cu privire la viscozitatea „efectivă" a unor asemenea dispersii. Ei au cercetat influența viscozității asupra fazelor disperse și continue, concentrația volumică a fazei disperse, impuritățile pe suprafața activă etc. Rezultatele experimentale sînt în bună concordanță că cele obținute cu ajutorul unei corelații pentru viscozitatea „efectivă" a suspensiilor solid-lichid.

Barnea, E. și Mizrahi, J., Ing. Eng. Chem., Fundam., 15, nr. 2, mai 1976, p. 120—125.

Întîrzierea autooxidării în prezență de apă, alcooli și acizi carboxilici. A fost studiată oxidarea în apă, metanol și acid acetic, a unor alcooli și tolueni α-substituiți, la 60 — 70°C, în prezența de α, α'-azobisizobutironitril ca inițiator. S-a constatat o creștere considerabilă a vitezei de oxidare a alcoolilor, cînd aceștia sînt diluați cu un solvent inert, și o descreștere sensibilă cînd se adaugă apă, metanol și diferiți acizi carboxilici. Efectul inhibitor produs de apă, metanol sau acizi carboxilici nu se manifestă însă în prezență de hidroperoxid de tetralil. Se conclude că radicalii hidroperoxil și alchilperoxil α-substituiți cu grupe hidroxil, carbonil, alcoxil și amino suferă dezactivare datorită unor legături de hidrogen cu apă, alcooli și acizi carboxilici.

Ukegawa, K. și Kamiya, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 49, nr. 6, iun. 1976, p. 1632—1637.

O nouă metodă de măsurare a lățimii unei fante. Articolul are ca scop descrierea unei metode noi, diferită de metoda obișnuită de măsurare a lățimii unei fante, cu ajutorul franjelor de același ordin cromatic. În metoda propusă se măsoară componenta alternativă a fluxului luminos care traversează fanta de măsurat, atunci cînd se trece pe dinaintea ei un fascicul luminos de formă cosinusoidală. O componentă alternativă nulă arată egalitatea între lățimea fantei și pasul franjelor. Această metodă, mai complexă din punct de vedere al instrumentației, aduce însă o îmbunătățire în problema exactității măsurării lățimii unei fante. În articol sînt date considerațiile teoretice și modul de aplicare a metodei propuse.

Brochu, M. și Delisle, C., Can. J. Phys., 54, nr. 14. iul. 1976, p. 1518—1526.

Cercetări spectrofotometrice în infraroșu ale straturilor de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică. S-a examinat posibilitatea cercetării prin spectrofotometrie în infraroșu a straturilor de oxid de aluminiu amorf obținute prin oxidare anodică. S-au folosit metodele de reflexie ATR și regulată, precum și tehnica pastilelor de KBr după separarea stratului de oxid. Prin intermediul frecvențelor de vibrație ale legăturilor chimice și al altor caracteristici ale spectrelor, s-au tras concluzii cu privire la structura straturilor de oxid de aluminiu amorf formate în electroliți organici și anorganici, la dimensiunile unităților coordinative, la gradul de „polimerizare" în straturile reticulare etc.

S-a arătat, că ionii de Al^{3+} rezultați în mod tranzitoriu, în cursul oxidării anodice și care nu au participat la formarea oxidului, intră în reacție cu acidul sulfosalicilic, care posedă cele mai puternice caracteristici complexante dintre componentele băii; o parte din complexul format rămîne legat în porii sau pe suprafața straturilor. Din caracterisiticile spectrului de interferență produs prin reflexia luminii pe straturile subțiri s-au tras concluzii privind porozitatea și proprietățile morfologice ale straturilor amorfe, precum și structura stratului dintre pelicula de oxid și substratul metalic. Cunoscîndu-se grosimea stratului, din undele de interferență s-au calculat indicii de refracție ai straturilor oxidice formate la oxidare cu curent alternativ sau continuu.

Kiss, B. A. și Szontagh, E., Magy. Kém. Folyóirat, 83, nr. 7, iulie, 1976, p. 355—361.

Estimarea capacităților calorice cu mai mare exactitate. Curba exponențială $C_p^* = A + Be^{-C/T^n}$ corelează mult mai exact datele experimentale pentru C_p^* în cazul substanțelor în stare de gaz, în comparație cu forma polinomială cunoscută $C_p^* = a + bT + cT^2 + dT^3 \ldots$ Utilizînd date mai recente (API 1969), se prezintă tabelar valorile constantelor *A*, *B*, *C* și *n* pentru 221 de hidrocarburi și 2 elemente (grafit și hidrogen), în intervalul de temperatură 298,16 —1500 K. Pentru fiecare compus se indică eroarea medie și eroarea maximă în estimarea propusă.

Duran, J. L. ș. a. Hydr. Proc., 55, nr. 8, aug. 1976, p. 153—156.

Cinetica reacției atomilor de hidrogen cu etilena. S-a studiat reacția dintre atomi de hidrogen și etilenă, în prezență de He, la presiunea totală de 8 torr și la cinci temperaturi cuprinse în intervalul 321—521 K. Produșii de reacție sînt: CH_4, C_2H_6, C_3H_8. Se discută mecanismul de reacție și se determină dependența constantelor de viteză de temperatură, pentru reacțiile: $H + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow 2CH_3^{\cdot}$ și $H + CH_3^{\cdot} + M \rightarrow CH_4 + M$ (unde $M = H_2$).

Pratt, G. și Veltman, I., J. Chem. Soc, Faraday I 72, nr. 8, 1976, p. 1733—1737.

Cinetica formilării iodbenzenului catalizată de clorură de paladiu(II) în soluție de piridină. Prin formilarea iodbenzenului cu oxid de carbon și hidrogen, catalizată de clorură de paladiu (II) în soluție de piridină se obține benzaldehidă. Asupra acestei reacții a fost efectuat un studiu cinetic cu privire la concentrația de iodbenzen și catalizator, și la presiunile parțiale de oxid de carbon și de hidrogen.
Se discută mecanismul reacției.

Yoshida, H., Sugita, N., Kudo, K. și Takezaki, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 49, nr. 6, iun. 1976, p. 1681—1685.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de masă în decursul distilării amestecurilor policomponente în coloane cu umplutură. Pentru cazul distilării unor amestecuri policomponente în coloane cu umplutură, a fost elaborat un model care corespunde integral desfășurării reale a proceselor de transfer de masă. Datele teoretice și experimentale privind corelarea dintre coeficienții transferului de masă și suprafețele de separare a fazelor în amestecuri binare au fost transpuse pentru cazul amestecurilor policomponente, admițîndu-se ipoteza că coeficientul de transfer de masă are aceeași valoare pentru toate componentele. Se dă o metodă de calcul pentru proiectarea coloanelor de distilare de tipul celei studiate.

Weiss, S., Chem. Tech., (Berlin) 28, nr. 8, aug. 1976, p. 467—471.

Procese tehnice de treceri de gaze. În procesele industriale de separări de gaze se folosesc atît membrane microporoase din materiale ceramice sau metale, cît, mai ales, membrane lipsite de pori („neporoase") din materiale plastice, sticlă sau metale. Cea mai importantă aplicație a membranelor microporoase este la îmbogățirea uraniului; membrane polimerice se folosesc la purificarea hidrogenului, îmbogățirea în CO a gazului de sinteză, izolarea heliului din gaze naturale; membrane metalice folosesc la purificarea hidrogenului separarea hidrogenului din amestecuri CO/H_2 etc.

Kammermeyer, K., Chem. Ing. Tech., 48, nr. 8, aug. 1976, p. 672—675.

Fugacitățile componentelor unor amestecuri de hidrogen-amoniac-propan. II. Fugacitatea amoniacului. Printr-o metodă de echilibru chimic a fost determinată fugacitatea amoniacului în amestecuri cu hidrogen și propan, în domeniul de temperatură 54—81°C și presiuni peste 96 atm. Echilibrul chimic se referă la reacția dintre amoniac, clorură de bariu și octaammina de clorură de bariu. Concordanța termodinamică a datelor experimentale de fugacitate la sistemul hidrogen-amoniac a fost verificată printr-o integrare a ecuației Gibbs-Duhem folosind date separate de fugacitate pentru hidrogen. Rezultatele experimentale de fugacitate au fost apoi comparate cu cele calculate cu ajutorul diferitor ecuații de stare.

Antezana, F. Y., și Cheh, N. Y,. Ing. Eng. Chem., Fundam., 15, nr. 2, mai 1976, p. 95—99.

Modelarea statistică a industriei chimico-farmaceutice și optimizarea structurii acesteia. A fost elaborat un nou model matematic de optimizare a structurii industriei chimico-farmaceutice, adaptat pentru anumite condiții specifice. Se dau matrițele principale ale sistemului propus, care permit atingerea unei eficiențe maxime în condițiile celei mai raționale utilizări a materiilor prime. Modelul permite de asemenea realizarea unei ritmicități superioare în producție și creează condițiile necesare pentru o productivitate a muncii ridicată.

Komarov, N., Him. Ind. (Sofia), nr. 5, 1976, p. 219—220.

Influența amestecării axiale asupra dinamicii coloanei de extracție. I. Simulare analogică și descriere de aproximare. Autorii au cercetat influența amestecării axiale asupra dinamicii extractorului în trepte, în contracurent. Comportarea extractorului, în cazul modificării concentrației de alimentare cu o unitate de pas, a fost studiată cu ajutorul unui calculator analogic MEDA 40 TA. La întocmirea modelului matematic s-a presupus că coloana se compune din trepte perfect amestecate, în care se stabilește echilibrul de faze, iar coeficientul de distribuție, retenția de lichid și raportul dintre faze au valori constante.
S-a constatat, că funcția de tranziție a extractorului este descrisă în mod corect, mai ales la valori mari ale timpului adimensional T, prin modelul de cascadă compusă din trepte teoretice. Pentru calculul timpului necesar atingeriii a 99% din valoarea concentrației staționare se propune o relație de aproximare, simplă.

Sawinsky, J., Pekovits, L. și Hunek, J., Magy. Kém. Lapja, 36, nr. 4 apr. 1976, p. 191—195.

Fabricarea, printr-un proces într-o singură etapă, a unor materiale granulate adecvate pentru tabletare. A fost pusă la punct o aparatură prototip care permite obținerea unor materiale granulate gata de presare. Ea efectuează operațiile de amestecare, granulare și uscare într-o singură etapă. Procesul este simplu și rapid, iar amestecurile obținute au mai bune proprietăți de presare decît cele realizate cu alte procedee de granulare.

Lenkeit, D., Koller, R. și Contini, S., Pharm. Ind., 38, nr. 7, iul. 1976, p. 625—674.

COROZIUNE

Protecția catodică a conductelor îngropate în raza unor construcții comunale. În vederea lărgirii domeniului de utilizare a protecției catodice, s-a realizat o asemenea protecție a unor conducte de gaze cu presiune medie, îngropate într-o regiune locuită. Curentul necesar protecției catodice era furnizat de redresoare de joasă tensiune. Conductele intersectau în mai multe puncte construcții comunale subterane. Pentru detectarea curenților vagabonzi au fost efectuate cercetări amănunțite. Rezultatele obținute au indicat, necesitatea includerii unei singure conducte în sistemul de protecție catodică. Distribuția densității de curent de-a lungul conductei poate fi considerată uniformă. În asemenea condiții cheltuielile de exploatare sînt reduse. Potențialul de electrod necesar protecției catodice poate fi stabilit numai prin estimare, datorită căderii de tensiune ohmice. Experiența dobîndită în proiectarea, construcției și exploatarea instalației experimentale de protecție catodică a arătat că, în cazul unei proiectări individuale și al unei transpuneri în practică îngrijite, protecția catodică poate servi cu succes și la protecția construcțiilor metalice subterane, în zone populate.

Kriván L. și Tóth L. Korróziós figyelö, 16, nr. 4, apr., 1976, p. 147—152.

CHIMIE ANORGANICĂ

Dizolvarea unor minerale de titan în acizii clorhidric și sulfuric. A fost efectuat un studiu cinetic de experiențe de dizolvare a unor pulberi de ilmenit și de rutil în acid clorhidric și acid sulfuric (0,03—1 m), la 40, 65 și 90°C pentru a se putea cunoaște mecanismul lețierii, în condiții acide, a fierului și titanului din minerale. S-a constatat că viteza de dizolvare a ilmenitului este influențată de temperatura și aciditatea soluțiilor; în soluții de acid sulfuric ea este mai mare decît în soluții de acid clorhidirc. Rutilul se dizolvă mai încet decît ilmenitul. În condiții puternic acide (0,3—1 m) ilmenitul este descompus prin dizolvarea titanului și fierului în raport practic stoichiometric; în condiții mai slab acide (0,03—0,1 m), titanul se dizolvă inițial de două ori mai repede decît fierul.

Imahashi, M. și Takamatsu, N., Bull. Chem. Soc. Japan, 49, nr. 6, iun. 1976, p. 1549—1553.

Studiul reacției monoclorurii de germaniu cu clorurile și oxiclorurile de fier. Studiul reacției dintre monoxidul de germaniu, GeO, și clorurile și oxiclorurile de fier este necesar pentru rezolvarea problemelor tehnologice legate de clorurarea materialelor cu conținut

de germaniu şi fier. Au fost cercetate reacţiile dintre GeO şi $FeCl_3$, $FeCl_2$, FeOCl, $FeCl_3$. H_2O în intervalul temperaturilor cuprinse între 0 şi 900°C. În funcţie de temperatura începutului de reacţie, care duce final la formare de $GeCl_4$, reactivitatea compuşilor halogenaţi studiaţi scade în modul următor: $FeCl_3 \geqslant (FeCl_3 + 0{,}3H_2O) > Cl_2 > FeCl_2 > FeOCl > HCl$.

Platnikov, K. A., J. Neorg. Him., 21, nr. 8, aug. 1976, p. 2055—2059.

Proprietăţile dielectrice şi termofizice ale oxizilor metalelor tranziţionale. Oxizii metalelor tranziţionale prezintă proprietăţi deosebit de valoroase, avînd o serie de noi utilizări în ramurile cele mai moderne ale tehnicii. Studiul unui mare număr de oxizi ai metalelor tranziţionale a arătat că unii dintre aceştia (ZrO_2, HfO_2, Cr_2O_3, MoO_3, CoO_3, Al_2O_3) se încadrează în categoria materialelor izolante. Permeabilitatea dielectrică a oxizilor sinterizaţi este determinată, în primul rînd, de polarizarea ionică şi electronică. Cu creşterea temperaturii, coeficientul de transfer termic al oxizilor studiaţi tinde către valori caracteristice pentru starea topită.

Samsonov, G. V., Feni, E. K., Malahov, I. S. şi Malahov, V. I., Neorg. Materiali, 12, nr. 8, aug. 1976, p. 1404—1410.

Studii asupra schimbătorilor anorganici de ioni. Prepararea, proprietăţile şi aplicaţiile fosfatului feric. S-au preparat opt probe de fosfat feric în diverse condiţii şi la valori diferite de *p*H. Aceste probe prezintă proprietăţi de schimb cationic. Fosfatul feric preparat prin reacţia azotatului feric cu fosfatul de amoniu biacid, la *p*H = 1, este cel mai stabil şi prezintă capacitatea maximă de schimb ionic, motiv pentru care a fost studiat mai în amănunt. Raportul molar $Fe^{3+}:PO_4^{3-}$ este de 1:2. Capacitatea de schimb ionic depinde de temperatură. Pe această coloană s-au putut realiza unele separări importante. S-au studiat de asemenea proprietăţile oxidante, în raport cu cîţiva agenţi reducători.

Rawat, J. P. şi Singh, Thind P., Can. J. Chem., 54, nr. 12, dec. 1976, p. 1892—1898.

Prepararea şi spectrometria de masă a oxibromurilor de molibden şi wolfram şi a bromurilor de wolfram. Au fost preparaţi MoO_2Br_2, WO_2Br_2, $WOBr_4$, WBr_4 şi W_2Br_6 prin bromurarea metalelor sau a oxizilor metalelor respective şi a fost determinată fragmentarea prin spectrometrie de masă a acestor combinaţii. De asemenea au fost măsurate potenţialele aparente ale ionilor prezenţi în cantităţi relativ ridicate şi au fost calculate căldura de formare. S-au detectat în cantităţi relativ mari ioni proveniţi din W_2Br_6 Din rezultatele experimentale şi potenţialele de ionizare s-au calculat unii parametri termochimici şi termostatici ai combinaţiilor studiate.

Kaposi, O., Deutsch, T., Popović, A. şi Pezdič, J., Acta. Chim. (Budapesta), 89, nr. 2, 1976, p. 101—122.

Sistemul $Na_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2—H_2O$ la 280°C. Tehnologia de atac a materiilor prime nebauxitice cu soluţii alcaline concentrate duce la formarea hidrosilicatului de sodiu-calciu, $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, insolubil şi lipsit de alumină. Procesul necesită utilizarea unor soluţii alcaline cu un conţinut de 400—450 g/l Na_2O. Studiind sistemul $Na_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2—H_2O$ la 280°C (autoclavizare) autorii au stabilit condiţiile necesare pentru formarea unei faze solide, lipsite de Al_2O_3, la $\alpha_k = 6—7$, ceea ce permite efectuarea atacului materiei prime cu soluţii alcaline cu mult mai diluate (110—150 g/l Na_2O).

Şor, O. I., Panceko, R. G., Pankratova, L. I. şi Volkovskaia, A. I., J. Neorg. Him., 21, nr. 8, aug. 1976, p. 2219—2225.

Complecşi ai platinei, paladiului, nichelului şi cobaltului formaţi cu (2-hidroxifenil)difenilfosfină, şi (2-hidroxifenil)di-terţ-butilfosfina. În articol sînt descrise prepararea şi caracteristicile unor noi fosfine: $PPh_2(C_6H_4OH\text{-}2)$ şi $PBu^t_2(C_6H_4OH\text{-}2)$, ca şi condiţiile de obţinere a complecşilor formaţi de aceste fosfine cu combinaţii de platină, paladiu, nichel şi cobalt. Mai uşor se pot prepara combinaţiile complexe de forma $[M(OC_6H_4—PBu^t_2)_2]$ unde: M = Pt, Pd, Ni sau Co, care se formează cu $PBu^t_2(C_6H_4OH—2)$. Pentru fiecare din combinaţiile complexe obţinute se dau rezultatele determinărilor de rezonanţă magnetică nucleară şi spectrele în infraroşu.

Emosall, D., Shaw B. L. şi Turtle, B. L., J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 15, 1976, p. 1500—1506.

Structura combinaţiilor complexe dintre halogenurile metalice şi fosfino-tioeteri sau liganzi înruditi. Structura cristalină şi moleculară a mercur (II) diiodo-[bis(trifenilfosfina)), $HgI_2[P(C_6H_5)_3]_2$. S-a determinat structura $HgI_2[P(C_6H_5)_3]_2$ prin metodele Petterson şi Fourier. Cristalele sînt monoclinice, structura fiind constituită din molecule separate de $HgI_2[P(C_6H_5)_3]_2$. Atomii de mercur sînt tetracoordinaţi cu 2 atomi de iod şi cu atomii de fosfor a două molecule de ligand $P(C_6H_5)_3$. Valorile lungimilor de legătură ca şi unghiurile corespunzătoare sînt normale.

Fälth, L., Chemica Scripta, 9, nr. 2, 1976, p. 71—73.

Formarea complecşilor lantanidelor (III) cu acidul 2,3- dihidroxinaftalin-6-sulfonic în soluţie apoasă. S-au determinat constantele de stabilitate (potenţiometric, în soluţie de perclorat de Na, la 25°C) ale complecşilor indicaţi în titlu, exceptînd La, Ce, Pm. S-a pus în evidenţă formarea speciilor LnL, LnL_2^{3-}, LnL_3^{6-}, $LnHL^+$ şi $LnHL_2^{2-}$. Constantele de stabilitate pentru primul complex, pentru treapta a doua şi constantele globale de stabilitate cresc odată cu mărirea numărului atomic. Aciditatea complecşilor $LnHL_2^{2-}$ creşte de la Pr la Lu.

Lajunen, L. H. J., Finn. Chem. Lett., nr. 3, 1976, p. 53—57.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Echilibre de fază în sistemul Cd—Cu—Se. Sistemul Cd—Cu—Se prezintă un deosebit interes practic, deoarece selenura de cadmiu aliată cu cupru are o mare fotosensibilitate. Sistemul a fost cercetat la temperatura de 800°C şi s-a trasat izoterma de solubilitate a cuprului în SeCd. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că în domeniul de echilibru cuprul apare predominant sub formă de Cu_2Se.

Harif, I. L. şi Vişneakov, A. V., Neorgan. Materiali, 12, nr. 8, aug. 1976, p. 1361—1364.

Rezistori metalizaţi în sistemul Ni—B, obţinuţi prin reducere de soluţii. Pentru obţinerea unor depuneri în sistemul Ni—B pe suport de sticlă, s-a folosit o soluţie cu următoarea compoziţie chimică: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 20 g/l; sare Seignette-65 g/l; $NaHB_4$ —0,67 g/l; NaOH — 40 g/l; *p*H = 13—13,5. Reacţia de depunere s-a efectuat la 80°C. S-au obţinut pelicule metalizate cu proprietăţi de rezistori, avînd o rezistenţă electrică superficială cuprinsă între 1 şi 100 ohm.

Iliev, I. K. şi Nikolovskaia, T., Him. Ind. (Sofia), 48, nr. 5, 1976, p. 201—204.

Mecanismul de transfer al siliciului în procesul de creştere a peliculelor epitaxiale de GaAs din fază gazoasă. S-a cercetat cu ajutorul indicatorilor radioactivi procesul de transport al Si spre un strat epitaxial de GaAs, ce se formează într-un sistem de tipul $H_2—Ga—HCl—AsH_3$, în care sursa de galiu nu conţine arsen. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că transportul siliciului în stratul epitaxial de arsenură de galiu are loc predominant prin intermediul derivaţilor cloruraţi ai siliciului, care iau naştere în timpul procesului. Se propune o schemă a mecanismului de reacţie.

Beiden, V. E., Deacikova, N. N., Ivaniutin, L. A. şi Nişonov, D, Neorg.. Materiali, 12, nr 8, aug. 1976, p. 1343—1345.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Problema creşterii capacităţii uzinelor de acid sulfuric. Se analizează situaţia actuală în producţia H_2SO_4 pe plan mondial şi problemele legate de creşterea capacităţii uzinelor existente. Se prezintă nodurile uzinale fundamentale care ridică probleme deosebite în elaborarea proiectelor de mărire a uzinelor existente, accentuîndu-se în special asupra instalaţiilor de cataliză şi de absorbţie. Pe baza evaluărilor efectuate, se demonstrează că cea mai raţională capacitate modernă a uzinelor de H_2SO_4, atît din punctul de vedere al utilajelor, cît şi de protecţie a mediului ambiant, o constituie uzinele de 500 mii tone H_2SO_4/an.

Chwalibóg, H, Chemik (R. P. Polonă), 29, nr 5, mai 1976, p 157—160.

Obţinerea oxiclorurii de calciu tehnice concentrate. S-a cercetat desfăşurarea procesului de clorurare a unui amestec de hidroxizi de calciu şi de sodiu într-o soluţie saturată de clorură de sodiu, conform reacţiei:

$$Ca(OH)_2 + NaOH + 2Cl_2 = Ca(OCl_2) + 2NaCl + 2H_2O$$

Procesul de clorurare se realizează într-o singură etapă, la 15°C sau în două etape — prima, la 50—55°C şi a doua—la 150°C. Se obţin cristale bine formate de $Ca(OCl_2)_2 . 3H_2O$ care se separă cu uşurinţă de soluţia mamă prin centrifugare. Procedeul a fost verificat la scară semiindustrială, într-un reactor cu o capacitate de 2,5 m^3. S-au obţinut randamente de clorurare de peste 98%. Produsul finit, după uscare, conţine peste 72% clor activ.

Kukielka, J, şi Kupiec, S., Przem. Chem., 55, nr. 6, iun. 1976, p. 314—316.

Gazeificarea cărbunilor cu vapori de apă în pat fluidizat. Procesul de gazeificare a cărbunilor cu vapori de apă în pat fluidizat se poate realiza cu ajutorul căldurii de la reactoare nucleare, ceea ce necesită lucrări de cercetare în domeniul generatoarelor cu gaz aloterme. Trebuie cunoscute nu numai date cu privire la dimensionarea generatorului, ci şi date referitoare la căldură de reacţie, viteza de reacţie, densitatea patului fluidizat şi coeficientul de transfer de căldură, energii de activare etc.

Pe baza studiilor efectuate s-a construit la Essen (R. F. Germania) o instalaţie-pilot de 200 kg/h, care a intrat în funcţiune în 1976.

Feistel, P. P., van Heek, K. H., Jüntgen, H., Erdöl Kohle-Erdgaz-Petrochemie., 29, nr. 8, aug. 1976, p. 350—354.

Îndepărtarea oxizilor de azot din gazul rezidual de la fabricarea acidului azotic. Sînt arătate sursele (staţionare şi mobile) de oxizi de azot şi se insistă asupra prezenţei acestora în gazele reziduale de la fabricarea HNO_3. Tabelar sînt expuse caracteristicile diferitelor procese („uscate" şi „umede") aplicate pentru micşorarea conţinutului de oxizi de azot. Reducerea selectivă a oxizilor de azot de către amoniac constituie partea principală a articolului, fiind descrisă pe larg şi comparativ, în privinţa avantajelor, dezavantajelor şi a preţului de cost, cu procedeul de reducere neselectivă (cu hidrocarburi şi oxigen).

Yamaguchi, M., Matsushita, K. şi Takami, K., Hydr. Proc., 55, nr. 8, aug., 1976, p. 101—106.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Sulfonarea şi sulfatarea cu ajutorul SO_3 în producţia substanţelor superficial-active. Utilizarea SO_3 drept agent de sulfonare şi de sulfatare în producţia substanţelor superficial-active prezintă o seamă de avantaje tehnologice. Utilizarea SO_3 în condiţiile unei eficienţe maxime este legată de proiectarea adecvată a utilajelor, deoarece căldura mare de reacţie, precum şi viteza ridicată cu care se desfăşoară procesele, impun respectarea unor condiţii speciale. Se prezintă schemele de principiu ale reactoarelor folosite pentru reacţiile de sulfonare din industria substanţelor superficial-active.

Morák, M., Chem. Prům., 26, nr. 6, iun. 1976, p. 296—302.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Posibilităţi de obţinere a îngrăşămintelor complexe lipsite de clor. S-au cercetat posibilităţile de producere industrială a îngrăşămintelor complexe cu un raport $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0{,}8 : 0{,}6$ şi lipsite de clor. Folosind metoda experimentării planificate, s-a cercetat cinetica procesului de descompunere a KCl tehnice cu un amestec de acizi fosforici (30% P_2O_5), azotic (55% HNO_3) şi sulfuric (92% H_2SO_4). A fost dedusă o ecuaţie de regresie care descrie desfăşurarea procesului de declorurare în funcţie de timpul de descompunere şi la diferite conţinuturi de H_2SO_4 în amestec. S-a demonstrat posibilitatea obţinerii unor îngrăşăminte cu un conţinut de 0,5—3% clor.

Grîncearov, I. N. şi Pelovski, I. G., Him. Ind. (Sofia), nr. 5, 1976, p. 215—217.

CHIMIE ORGANICĂ

Tendinţe de dezvoltare şi rezultate mai noi în chimia organică a sulfului. Chimia organică a sulfului a luat în ultimii ani un mare avînt, datorită atît căutării unor noi posibilităţi de valorificare a sulfului, cît şi faptului că unele combinaţii organice ale sulfului constituie baza anumitor sinteze din domenii foarte diferite. Combinaţiile organice ale sulfului sînt în primul rînd produse intermediare, între care se găsesc reprezentanţi foarte importanţi, care pot fi utilizaţi ca mijloace de precipitare şi complexare, ca materie primă pentru coloranţi, materiale ajutătoare în fotografie şi agronomie etc. Articolul cuprinde o scurtă privire asupra temelor actuale de cercetare în chimia organică a sulfului, cu indicarea cîtorva linii de dezvoltare din acest domeniu.

Mayer, R., Z. Chem., 16, nr. 7, iul. 1976, p. 260—267.

Formarea fotochimică a amidelor din *terţ*-butilamină cu aldehide aromatice şi cetone. Prin iradierea benzaldehidei, a benzaldehidelor substituite, a benzoinei, benzilului şi a *terţ*-butilfenilcetonei în prezenţa *terţ*-butilaminei, se obţin N-*terţ*-butilarencarboxamide. În cazul aldehidelor are loc formarea de imine. Imina formată este redusă prin reacţia cu radicali α-hidroxibenzilici, care sînt de asemenea generaţi în timpul reacţiei fotochimice. Benzilfenilcetona nu dă produse care s-ar obţine printr-o reacţie de sciziune în poziţia α, dar este în schimb redusă de către amină. Formarea amidelor este interpretată ca avînd loc prin atacul radicalilor benzoil asupra aminei.

Davidson, S., Edwards, J. şi Warburton, K., J. Chem. Soc., Perkin Trans., nr. 14, 1976, p. 1511—1514.

Oxidarea cu aer a propenei cu ftalocianină de cobalt pe suport. Complecşii pe suport au căpătat în ultimii ani o importanţă crescîndă în cataliza eterogenă a multor procese. Autorii au studiat oxidarea propenei cu aer folosind drept catalizator ftalocianina de cobalt pe suport de Li_2CO_3. S-a lucrat în domeniul de temperaturi 160—230°C şi presiunea de 40 atm. S-a constatat că produsul de oxidare a propenei — propilenoxidul — este influenţat selectiv de catalizator, şi anume ftalocianina de cobalt se comportă mai selectiv decît ftalocianina de cupru, care a fost testată într-un studiu anterior. Sub 160°C reacţia nu are loc, iar peste 260°C rezultă numai CO_2. Se propune un mecanism al reacţiei.

Ragaini, V., Carniti, P., Rainaldi, U. şi Marazzoni, F., Chim. Ind. (Milano), 58, nr. 7, iul. 1976, p. 473—476.

O metodă nouă, generală, de sinteză a purinelor. Reacţiile derivaţilor 6-amino-5-nitrozouracilului cu 1,1-dimetilhidrazone ale unei largi varietăţi de aldehide în dimetilformamidă duc la formarea derivaţilor corespunzători ai xantinei. Alchilarea 1-metilxantinei 9-substituite, cu un exces de alchilhalogenură în dimetilformamidă, în prezenţa carbonatului de potasiu, dă naştere la 3,7-dialchil-1-metilxantina corespunzătoare, cu eliminarea substituentului în poziţia 9. Tratarea 6-amino-4-hidroxi-5-nitrozo-2-fenilpiri-

midinelor cu aldehid-1,1-dimetilhidrazone duce de asemenea la formarea purinelor corespunzătoare.

Yoneda, F. şi Nagamatsu, T., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **14**, 1976, p. 1547—1550.

Studii asupra complecşilor metalici ai 1,3-diaminopropanului. Partea IX. Structura moleculară a bis (1,3-diaminopropanului)-Cu(II) *p*-metilbenzoatului. Structura moleculară a compusului din titlu s-a stabilit prin metoda difracţiei razelor X. Cei patru atomi de azot formează un aranjament aproape plan-patratic în jurul atomului de Cu, care se găseşte în centrul de simetrie. Atomii de oxigen axiali ai celor două grupe carboxil, completează coordinarea octaedrică în jurul atomului de Cu.

Klinga, M., Finn. Chem. Lett., nr. 3, 1976, p. 71—73.

Studiul echilibrului tautomer $A-H \ldots B \rightleftharpoons A^- \ldots H-B^+$ prin polarizare electrică liniară şi neliniară. Se urmăreşte elucidarea mecanismului transferului de proton în legătura de hidrogen. Prin aplicarea unor metode bazate pe determinarea dipolmomentelor şi efectului dielectric neliniar se încearcă concordanţa modelului transferului de proton şi a modelului transferului de sarcină.

Malecki, J. | J. Chem. Soc. | Faraday II 72, nr. 7, 1976, p. 1214—1220

Determinarea constantelor de aciditate ale radicalilor cationici ai unor fenoli cu ajutorul rezonanţei, electronice de spin. Radicalii fenoxi au fost generaţi în soluţii cu un conţinut de la 0 la 75% H_2SO_4. Prin înregistrarea grafică a parametrilor RES s-au determinat pK_a pentru radicalii cationici. Aceste valori au variat de la —2 (radicalul cationic al fenolului) la —0,8 (radicalul cationic al hidrochininei).

Dixon, W. T. şi Murphy, D., | J. Chem. Soc. | Faraday II 72, nr. 7, 1976, p. 1221—1230.

Imidazolul- un compus de mare interes. Pornind de la rolul imidazolului în sistemele biologice şi de la legătura pe care acesta o realizează între chimia organică şi astfel de sisteme, autorii prezintă pe larg proprietăţile sale, unele dintre ele nefiind uşor accesibile din surse comune. Se discută astfel: bazicitatea- aciditatea, caracterul aromatic şi rezonanţa, substituţia aromatică, asocierea şi legături de hidrogen, hidroliza derivaţilor acil în prezenţa imidazolului etc.

Matuszak, C. A. şi Matuszak, A. J., J. Chem. Educ., **53**, nr. 5, mai, 1976, p. 280—284.

Adiţia radicalilor liberi la olefine. Partea 20: O reinvestigare a adiţiei radicalilor metil la fluoroetilene. Reacţia indicată în titlu s-a reluat ca subiect de cercetare, întrebuinţînd azometan sau peroxid de di-*terţ*-butil ca iniţiatori. Spre deosebire de rezultatele anterioare, s-au identificat şi s-au estimat cantitativ produse de telomerizare cu volatilitate redusă. Sînt prezentate valorile parametrilor de activare (relativi la etilenă) în adiţia radicalilor metil la fluorura de vinil, 1,1-difluoretilenă, trifluoretilenă şi tetrafluoretilenă.

Low, H. C., Tedder, J. M. şi Walton, J. C., | J. Chem. Soc. | Faraday I 72, nr. 8, 1976, p. 1707—1714.

MEDICAMENTE

Nitroderivaţi cu acţiune chimicoterapeutică. 2. Nitrodifenilsulfone. 4.4′-Diamino-difenilsulfona (DDS) şi derivaţii ei fie ca atare, fie în combinaţii cu alte produse terapeutice, sînt folosite în terapeutica şi profilaxia unor boli. Autorii au sintetizat o serie de 4-nitro-4′-amino-difenilsulfone şi combinaţii înrudite cărora le-au examinat acţiunea terapeutică. S-a constatat o bună acţiune sistemică faţă de bacterii de tuberculoză şi plasmodii. Rezultatele au fost comparate cu cele obţinute la tratamente efectuate cu DDS. Se presupune că *in vivo*, 4-nitro-4′-amino-difenilsulfona este trecută în DDS.

Winkelmann, E., Raether, W. şi Wagner, W. H., Arzneim., Forsch. (Drug Res.), **26**, nr. 8, aug. 1976, p. 1543—1547.

Analgesice de sinteză: N(1-[2-ariletil]-4-substituite-4-piperidinil) N-arilalcanamide. Au fost sintetizaţi diferiţi acizi 4-arilamino-4-piperidincarboxilici şi trecuţi apoi în α-amino-esteri, -eteri şi -cetone. S-a constatat că o substituţie adecvată la ambii atomi de azot conduce la compuşi cu o puternică acţiune analgesică. Activitatea analgesică este în unele cazuri chiar de mii de ori mai mare decît la morfină.

De la 4-[N-(1-oxopropil)-N-fenilamino] -1-(2-feniletil)-4-piperidincarboxilat de metil au fost sintetizaţi omologii *cis*- şi *trans*-3-metil. Acţiunea analgesică rezidă în special în izomerul *cis*.

van Dacle, P. G. H., de Bruyn, M. F. L., Boey, Y. M., Sanczuk, S., Agten, Y. T. M. şi Janssen, P. A. Y., Arzneim. — Forsch., (Drug Res.), **26**, nr. 8, aug. 1976, p. 1521—1531.

Asupra unor noi derivaţi ai 2-aminometil-N-etilpirolidinei şi ai 3-amino-N-etilpiperidinei cu activitate antivomitivă şi antiulceroasă. Autorii au sintetizat o nouă grupă de combinaţii, derivaţi ai 2-aminometil-N-etilpirolidinei şi ai 3-amino-N-etilpiperidinei. Sînt descrise sinteza acestor combinaţii şi proprietăţile farmacologice, în special în ceea ce priveşte activitatea asupra sistemului nervos central. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele ale sulpiridei cu acţiune farmacologică apropiată.

Orzalesi, G., Selleri, R., Volpato, I. şi Fravolini, A. Boll. Chim., Farm. (Milano), **115**, nr. 4, 1976, p. 317—328.

ANTIDĂUNĂTORI

Influenţa pesticidelor asupra existenţei urmelor de elemente din soluri; acţiunea efectuată de Nemagon şi B.H.C. asupra borului, cobaltului şi cuprului. În articol se studiază rezultatele aplicării de pesticide asupra biochimiei solului în ceea ce priveşte conţinutul de bor, cupru şi cobalt într-un sol sărat, sodic. Pesticidele considerate au fost 1,2-dibrom-3-clorpropan (Nemagon) şi hexaclorura de benzen (B.H.C.). Rezultatele arată un efect optim asupra urmelor de elemente la o tratare cu 0,3 ml de Nemagon sau B.H.C. pe kg de sol, într-un interval de aplicare de 30 de zile. Rezultatele obţinute sînt explicate pe baza activităţii chimice şi microbiene din sol.

Singhal, J. P., Khan S. U. şi Bansal, O. P., J. Indian Chem Soc., **53**, nr. 3, 1976, p. 313—315.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Dezvoltarea procedeelor de sinteză a crezolilor şi xilenolilor. În ultimii ani, consumul crescut de crezoli şi xilenoli a depăşit posibilităţile de livrare bazate pe rezervele naturale — din produse carbochimice şi petrochimice. În acelaşi timp, crescînd şi cererea pentru izomeri puri, s-a impus dezvoltarea unor procedee noi, bazate pe sinteză. Se prezintă starea actuală a producţiei de crezoli şi xilenoli pe plan mondial şi procedeele moderne de sinteză, printre care se numără: alchilarea fenolului cu metanol pînă la crezoli şi xilenoli; transalchilarea fenolului cu xilenoli pînă la crezoli; obţinerea crezolilor şi xilenolilor cu ajutorul hidroperoxizilor, sulfoacizilor, compuşilor halogenaromatici; decarboxilarea oxidantă a acizilor ş.a.

Pajda, E., Chemik (R. P. Polonă), **29**, mai 1976, p. 153—156.

Prin ardere se realizează cel mai mic cost în recuperarea acidului clorhidric. Se prezintă procedeul Rhône Poulenc de ardere a reziduurilor organice cu un conţinut mare de clor (pînă la 70%), obţinute la clorurarea hidrocarburilor. Sînt descrise etapele procedeului, şi anume: arderea, răcirea gazelor, recuperarea acidului clorhidric, neutralizarea şi purjarea, precum şi caracteristicile sale privind flexibilitatea, siguranţa şi eficienţa.

Zimmer, J. C. şi Guaitella, R., Hydr. Proc. **55**, nr. 8, aug. 1976, p. 117—118.

PETROCHIMIE

Disproporţionarea olefinelor — o nouă cale pentru obţinerea de produse petrochimice. Această tehnologie transformă olefinele mai puţin interesante din punctul

de vedere al petrochimiei în produse necesare şi care se obţin greu la scară industrială pe alte căi. Se prezintă caracteristicile generale, scopul şi aplicaţiile disproporţionării olefinelor, o atenţie deosebită acordîndu-se obţinerii unor cantităţi suplimentare de etilenă şi amilene.

Anderson, K. L. şi Brown, T. D., Hydr. Proc., 55, nr. 8, aug. 1976, p. 119—122.

APE REZIDUALE. POLUARE

Extracţia fenolului din apele reziduale din producţia acidului salicilic, într-o coloană de extracţie cu umplutură. S-a cercetat extracţia fenolului din apele reziduale de la cristalizarea acidului salicilic. În vederea extracţiei, s-a construit o coloană specială, cu umplutură şi cu posibilităţi de aplicare a pulsaţiei. S-au determinat condiţiile optime de extracţie, în funcţie de gradul de încărcare a coloanei şi de conţinutul de fenol în apele reziduale (între 3 şi 9 g/l). La un grad de încărcare a coloanei de 70%, se ating randamente de extracţie a fenolului pînă la 83%.

Rzyski, E., Tyczkowski, A. şi Poplawski, A., Przem. Chem., 55, nr. 6, iun. 1976, p. 322—324.

Optimizarea sistemului de ape reziduale. 6. Biochimia proceselor de decantare activată. Se descriu aspectele biochimice de bază implicate în degradarea biologică a substanţelor organice: mecanismul determinant de viteză, structura celulei bacteriene, funcţiunile membranei celulare, reacţii în celulă şi în exteriorul ei, structura, mecanismul de acţiune şi stereochimia enzimelor etc. Sînt prezentate aspecte ale optimizării proiectării şi se tratează un exemplu de calcul pentru un sistem de decantare activată, în două etape.

Grutsch, J. F. şi Mallatt, R. C.' Hydr. Proc., 55, nr. 8, aug, 1976, p. 137—142.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea benzenului în solvenţi şi amestecuri. Determinarea prin cromatografie de gaze a benzenului prezintă dificultăţi în special cînd produsul se găseşte amestecat cu hidrocarburi ale căror puncte de fierbere cuprind un domeniu mai mare de temperaturi.
În articol sînt descrise condiţiile pentru identificarea unor cantităţi mici de benzen în solvenţi care conţin amestecuri de hidrocarburi. Se dă atenţie unei coloane de separare cu fază ultrapolară. Lichidul de separare este un amestec de tris-(cianetil)-nitometan şi bis-(cianetil)-formamidă. Sînt prezentate duratele de retenţie şi valorile RI pentru diferiţi solvenţi. Pentru cazuri speciale se mai montează încă o coloană cu fază polară sau nepolară, după necesitate.

Gross, D., Kretzschmar, H. Y. şi Weigel, H., Farbe Lack, 28, nr. 8, aug. 1976, p. 690—692.

Determinarea oxidului de carbon în gazele reziduale industriale. Metodele uzuale de dozare a oxidului de carbon, se bazează pe proprietăţile reducătoare ale acestuia. A fost elaborată o nouă metodă analitică, bazată pe oxidarea CO pînă la CO_2, conform reacţiei:

$$5\ CO + I_2O_5 = 5\ CO_2 + I_2$$

Drept agent de oxidare s-a folosit KIO_3. Bioxidul de carbon format se determină fie volumetric, după absorbţie într-o soluţie de $Ba(OH)_2$, fie gravimetric, după adsorbţie pe cărbune activ.Eroarea medie a determinărilor este de $\pm$ 4,1% pentru metoda volumetrică şi $\pm$ 3,4% pentru cea gravimetrică.

Lepši, P. şi Skalicka, B., Chem. Prům., 26, nr. 6, iun. 1976, p. 294—296.

Determinarea apei oxigenate şi a peroxomonoacizilor anorganici unul în prezenţa celorlalţi. Apa oxigenată este descompusă selectiv la $pH = 7$ prin catalază în prezenţa acidului peroxomonosulfuric şi peroxomonofosforic. Această observaţie poate fi aplicată la analiza unui sistem care conţine substanţele menţionate. Într-o cotă parte din soluţie, apa oxigenată este descompusă prin catalază, determinîndu-se apoi spectrofotometric iodul pus în libertate de către peroxomonoacizi. Într-o altă cotă se determină în acelaşi mod capacitatea totală de oxidare, fără adaos de catalază. Se pot determina astfel cantităţi de micrograme atît de apă oxigenată cît şi de peroxoacizi, cu aceeaşi sensibilitate.

Schneider, J., Nagy, L. şi Csányi, L. J., Acta Chim. Acad. Sci Hung. 89, nr. 1, 1976, p. 15—21.

Tiodibenzoilmetan, reactiv de extracţie şi de spectrofotometrie pentru Bi(III). S-a utilizat 3-mercapto-1,3-difenilprop-2-en-1-on a (SDBM) pentru extracţia şi determinarea spectrofotometrică simultană a Bi(III). 10 ml de SDBM $1 \cdot 10^{-3}$M în benzen extrag cantitativ 193,6 μg de bismut la, $pH = 6{,}0$, sub forma unei combinaţii complexe, de culoare galben-portocalie, care a putut fi măsurată spectrofotometric la 470 nm. Legea lui Beer este respectată în domeniul de concentraţie de 2,5—30 μg/ml bismut. S-au studiat efectul concentraţiei reactivului, stabilitatea complexului, cum şi perioada de echilibru. Cu metoda studiată este posibil să se determine cantitativ bismutul în prezenţa unui mare număr de alte elemente. Metoda este simplă, rapidă şi selectivă.

Prabhu, B. N. şi Khopkar, S. M., Indian J. Chem., 14, A, nr. 3, 1976, p. 198—199.

Mărirea sensibilităţii reacţiilor de culoare a lantanidelor în prezenţă de Cromazurol S, cu detergenţi cationici. Formarea combinaţiilor complexe $[Ln_2(CAS)(CPB)_2]$ şi $[Ln_2(CAS)(CTAB)]_3$ (în care: CAS este Cromazurol S, CPB — bromură de cetilpiridiniu şi CTAB — bromură de cetiltrimetilamoniu) la $pH = 5{,}4$, în prezenţa detergenţilor cationici producători de micele, este însoţită de însemnate efecte batocromice şi hipercromice. Sensibilitatea mărită permite astfel determinarea colorimetrică a cantităţii de micrograme de elemente din grupa lantanidelor. Se descrie de asemenea utilizarea reacţiei în prezenţă de CPB, ca indicator complexometric. Articolul conţine tabele cu rezultatele obţinute în comparaţie cu metoda Sandell, ca şi eventualele interferenţe.

Vekhande, Ch. şi Munshi, K. N., Indian J. Chem., 14, A, nr. 3, 1976, p. 189—191.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 –29, sectorul V ; telefon 41 04 80 sau 23 91 19 ; cont virament 30.14.5.03.40, BNR.S.R., filiala sectorului 1 ; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii ; de vînzare la librăriile din ţară ; pretul unui exemplar : 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O.Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

Index alfabetic pe autori

A

Abrudean M., *7*, p. 629
Achiri, C., *12*, p. 1085
Agachi, Şt., *1*, p. 28
Albert, F. M., *4*, p. 279; *7*, p. 561;
Alevra, V., *2*, p. 113
Alexandro, D., *5*, p. 409
Aliev, A. S., *4*, p. 289
Anders, K., *2*, p. 98
Antonescu, I., *5*, p. 385; *8*, p. 661; *9*, p. 754
Andreescu, Gh., *5*, p. 385; *9*, p. 754
Andrei, C., *2*, p. 154
Andrei, R., *6*, p. 523
Angelescu, E., *9*, p. 745; *11*, p. 937
Anghelache, I., *3*, p. 228
Atanasiu, I. A., *4*, p. 310
Avrigeanu, M., *1*, p. 65
Axente, D., *7*, p. 629

B

Badea, L., *3*, p. 207; *4*, p. 317; *5*, p. 421; *10*, p. 869; *12*, p. 1061
Badea, S., *2*, p. 147
Badea T., *6*, p. 491
Bader, B. D., *9*, p. 796
Bader, P., *9*, p. 796
Balla, Cs., *8*, p. 673
Baiulescu, G. E., *2*, p. 158
Balasanian, I., *2*, p. 118; *9*, p. 763
Balica, Gh., *1*, 73; *5*, p. 446; *11*, p. 994
Baliu, S., *5*, p. 388
Bandi, A., *3*, p. 202
Bădilescu, S., *11*, p. 979
Bădulescu, V., *2*, p. 113
Bălan, M., *11*, p. 993
Bărbatu, Gh., I., *3*, p. 253
Bărbulescu, A., *9*, p. 805
Bărbulescu, N., *9*, p. 741; *11*, p. 926
Bâldea, A., *7*, p. 629
Bâtcă, A., *9*, p. 805
Becheresçu, D., *10*, p. 842
Beer, M., *4*, p. 323
Bejan, C., *6*, p. 535; *9*, p. 799
Belcea, I., *5*, p. 421; *10*, p. 869
Bîrhală, Al., *5*, p. 394; *7*, p. 573
Bîsceanu, T., *9*, p. 745
Boboş, L. D., *8*, p. 673
Bodor, A., *4*, p. 282; *6*, p. 467; *11*, p. 929
Boitan, I., *10*, p. 842
Bojan, V., *10*, p. 831
Bolla, C. S., *8*, p. 673
Bornaz, C., *4*, p. 279; *7*, p. 561
Brăiloi, M., *1*, p. 71
Bratu, E., *7*, p. 591
Breazu, D., *6*, p. 467; *11*, p. 929
Brusalis, T., *6*, p. 489
Bucur, C., *12*, p. 1052
Bucur, D., *1*, p. 71
Buiuca, A., *3*, p. 253
Bulăceanu, R., *7*, p. 606; *8*, p. 707; *10*, p. 894
Buricatu, A., *7*, p. 631

C

Calciu, N., *6*, p. 504
Calistru, C., *6*, p. 499; *9*, p. 763
Catană, M. R., *9*, p. 775
Călin, C., *10*, p. 836
Căţuneanu, R., *4*, p. 333; *6*, p. 535; *9*, p. 799
Ceauşescu, D., *7*, p. 620; *8*, p. 722
Chiraleu, F., *9*, p. 791
Chiricâ, L., *2*, p. 149
Chivulescu, E., *9*, p. 796
Ciobanu, T., *10*, p. 847
Cimpoeru, M., *6*, p. 523
Ciocăzanu, I., *1*, p. 4; *2*, p. 93
Ciopec, M., *5*, p. 394
Ciuhandu, Gh., *7*, p. 617
Ciupe, R., *3*, p. 251
Ciurea, J. C., *8*, p. 701
Cîmpeanu, Gh., *3*, p. 195; *5*, p. 373
Cobzaru, A., *6*, p. 519; *8*, p. 716
Cociaşu, C., *6*, p. 519; *8*, p. 716
Conrad., M., *12*, p. 1091
Cojocaru, M., *5*, p. 444
Constantin, I., *6*, p. 494; *8*, p. 664
Constantin P., *7*, p. 565
Constantinescu, A., *10*, p. 906
Constantinescu, Al., *7*, p. 631
Constantinescu, C., *4*, p. 333
Constantinescu, D., *2*, p. 135
Constantinescu, Gh. C., *4*, p. 333
Constantinescu, J., *6*, p. 477
Constantinescu, M., *1*, p. 25; *2*, p. 131; *6*, p. 491
Contineanu, M., *5*, p. 377
Cordoş, E., *10*, p. 888
Cornea, A., *1*, p. 20
Cornea, L., *3*, p. 228
Cornescu, M., *12*, p. 1096
Costache, M., *12*, p. 1093
Costin, C., *9*, p. 760
Coşofreţ, V. V., *2*, p. 158; *3* p. 240
Covaci, I., *6*, p. 483
Covaci, M., *8*, p. 678
Craiu, C., *12* p. 1061
Crăciun, I., *3*, p. 228
Crăciuneanu, R., *7*, p. 622
Cristescu, C., *4*, p. 338
Cristian, Gh., *10*, p. 858
Csomontanyi, L., *6*, p. 504
Csonka-Horvai, J., *8*, p. 673
Curea E., *8*, p. 723, *9*, p. 806
Curievici, I., *8*, p. 689; *10*, p. 863
Cutcutache, A., *12*, p. 1061

D

Dacin, E., *11*, p. 993
Daneş, Fl., *6*, p. 477
Daneş, S., *6*, p. 477
Dăneţ, A. F., *1*, p. 65
Deaconeci, E., *11*, p. 994
Deésy, A., *6*, p. 467
Dietrich, M., *12*, p. 1034
Dimofte, L., *12*, p. 1029
Dogaru, V., *1*, p. 4; *2*, p. 93
Draganov, A., *4*, p. 283
Drăgănoiu, M., *6*, p. 477
Dricu, G., *9*, p. 802
Dumitraşcu, Gh., *3*, p. 215
Dumitrescu, P., 7, p. 606; *8*, p. 707; *10*, p. 894
Dumitrescu, V., *5*, p. 437; *8*, p. 701

E

Eliu-Ceauşescu, V., *3*, p. 191
Ene, Gh., *1*, p. 44; *9*, p. 781

F

Fabian, D., *11*, p. 989
Farzaliev, V. M., *4*, p. 289
Făgărăşan, M., *8*, p. 723; *9*, p. 806
Fătu, D., *9*, p. 760
Fătu, S., *9*, p. 760
Feldhaus, R., *2*, p. 98
Filipescu-Ţeculescu, M., *7*, p. 591; *11*, p. 955; *12*, p. 1055
Firoiu, C., *2*, p. 135
Floarea, M., *2*, p. 113
Florean, E., *7*, p. 622
Florescu, M., *1*, p. 1; *12*, p. 1017
Floru, L., *8*, p. 668
Frăţiloiu, R., *1*, p. 58

G

Găvan, M., *3*, p. 251
Georgescu, D., *4*, p. 330
Georgescu, M., *8*, p. 661
Ghizdavu, L., *10*, p. 907
Giurinca, M., *2*, p. 152; *6*, p. 470
Gonciulea, I., *11*, p. 979
Grigoriu, I., *2*, p. 118; *9*, p. 763
Gruia, M., *2*, p. 98
Gupta, S. P., *8*, p. 657
Gusan, I., *4*, p. 346
Guseinov, M. M., *4*, p. 289; *9*, p. 751

H

Haiduc, I., *7*, p. 624
Halip, V., *2*, p. 149
Hălălău, M., *2*, p. 161
Hopîrtean, E., *4*, p. 346; *12*, p. 1085
Horescu, I., *7*, p. 578

I

Iancu, G., *11*, p. 995
Iatan, R. I., *1*, p. 44; *11*, p. 971
Idiţoiu, C., *7*, p. 578
Ienciu, M., *6*, p. 494; *8*, p. 664
Ifrim, L., *6*, p. 499
Imreh, St., *1*, p. 71
Ioanesi, N., *6*, p. 519; *8*, p. 716
Ionescu, S. G., *7*, p. 561
Ionescu, V., *3* p. 253
Iordache, Gh., *5*, p. 388; *9*, p. 781; *11*, p. 971
Iordache, I., *9*, p. 754
Iordache, O., *1*, p. 41; *7*, p. 596; *8*, p. 682; *9*, p. 771; *12*, p. 1050
Iovu, M., *3*, p. 195; *5*, p. 373; *8*, p. 653; *12*, p. 1023
Isopescu, Al., *10*, p. 852
Iulonaş, E., *1*, p. 58
Ivan, Gh., *2*, p. 152; *6*, p. 470

J

Jinescu, V. V., *4*, p. 323
Jumanca, V., *3*, p. 210

K

Kalmuţchi, G., *1*, p. 67; *2*, p. 147; *4*, p. 341; *9*, p. 789; *10*, p. 897; *12*, p. 1091
Kasianov, V. V., *9*, p. 751
Kékedy, L., *3*, p. 245; *11*, p. 989
Kovats, A., *3*, p. 251
Kövendi, Al., *6*, p. 467

L

Laiber, V., *9*, p. 775
Lal, K., *8*, p. 657
Lapin, V. B., *9*, p. 751
Lazăr, C., *4*, p. 338
Leca, A., *8*, p. 693
Leibovici, N., *7*, p. 620; *8*, p. 722
Leonte, C., *6* p. 499
Licâ, S., *4*, p. 300
Lincă, S., *5*, p. 409
Lipkovics, R., *5*, p. 385; *8*, p. 661; *9*, p. 754
Liteanu, C., *4*, p. 346; *10*, p. 906; *11*, p. 995
Luca, C., *4*, p. 350; *6*, p. 527; *12*. p. 1088
Luca, M., *4*, p. 289; *9*, p. 751
Luca, P., *5*, p. 388
Lujerdean, A., *6*, p. 533
Lupu, M., *4*, p. 338

M

Manea, M., *11*, p. 993
Manoliu, C., *1*, p. 62; *3*, p. 231; *8*, p. 704; *12*, p. 1082
Marghidan, D. I., *5*, p. 394
Marghidan, S., *6*, p. 523
Marcu, Gh., *10*, p. 907
Mărculescu, V., *6*, p. 527
Mărcuţă, P. C., *11*, p. 975; *12*, p. 1078
Marinescu, M., *7*, p. 585
Marinoiu, V., *5*, p. 380
Masalscky, T., *4*, p. 292
Mateescu, W., *11*, p. 975
Mavrodin-Tărăbîc, M., *2*, p. 123; *4*, p. 304; *11* p. 941
Meghea, A., *2*. p. 102; *4*, p. 286; *6*, p. 470; *9*, p. 757
Menessy, I., 10, p. 842
Mihăilescu, M., *5*, p. 385; *8*, p. 661; *9*, p. 754
Mioşcu, M., *10*, p. 888
Moldovan. E., *2*, p. 154
Moldovan, I., *2*, p. 109
Moldoveanu, Ş., *10*, p. 900
Molnar, I. A., *3*, p. 236
Momîrlan, M., *6*, p. 540
Morait, Gh., *3*, p. 233; *5*, p. 441; *9*, p. 791
Moşescu, N., *2*, p. 147; *4*, p. 341; *7*, p. 610; *9*, p. 789; *10*, p. 897
Muganlinski, F. F., *4*, p. 289; *9*, p. 751
Muja, I., *1*, p. 7
Munteanu, D., *10*, p. 902
Munteanu, M., *6*, p. 510, *11*, p. 963
Mureşan, N., *12*, p. 1088
Murgu, A., *11*, p. 959
Murgu, Z., *11*, p. 959
Muscan, Al., I., *12*, p. 1064

N

Naşcu, H., *11*, p. 995
Neaţă-Bălescu, M., *4*, p. 310; *6*, p. 491
Neda, I., *11*, p. 933
Nemeş, A., *2*, p. 168
Nicolae, A., *9*, p. 741
Nicolae, I., *1*, p. 35
Nicolescu, I. V., *9*, p. 745; *11*, p. 937
Nicu, V., *5*, p. 411; *8*, p. 685
Niculescu, G., *12*, p. 1052
Niculescu, I., *6*, p. 535; *9*, p. 799
Nistreanu, V., *8*, p. 709; *11*, p. 983
Nowak, S., *2*, p. 98

O

Olaru, M., *11*, p. 945
Onaca, I., *2*, p. 123; 4, p. 304; *11*, p. 941
Oncescu, T., *12*, p.
Oniciu, L., *1*, p. 28; *3* p. 202; *5*, p. 402; *8*, p. 673; *11*, p. 945
Oprescu, D., *1*, p. 71

P

Pamfil, V., *2*, p. 138
Panait, C., *2*, p. 102; *4*, p. 286
Panait, N., *6*, p. 494; *8*, p. 664
Panovici, I. I., *1*, p. 65
Panteli, C., *3*, p. 236
Pape, R. F., *4*, p. 344
Pătraşcu, E., *3*, p. 198; *9*, p. 786
Pătraşcu, R., *10*, p. 885
Pătroescu, C., *5*, p. 444
Pavel, A., *10*, p. 874
Petrescu, S., *1*, p. 15; *4*, p. 296; *6*, p. 489
Petrescu, V., *1*, p. 15; *4*, p. 296; *6*, p. 489
Petrova, V., *4*, p. 283
Pirău, E., M., *3*, p. 245
Pleniceanu, M., *12*, p. 1088
Pop, V. I., *10*, p. 897
Popa, E., *11*, p. 926
Popa, Gr., *1*, p. 65; *4*, p. 338; *5*, p. 437; *8*, p. 701; *10*, p. 900
Popa, M. V., *1*, p. 49; *6*, p. 514; 7, p. 603; *10*, p. 879
Popescu, G., *10*, p. 831
Popescu, I. C., *2*, p. 161; *6*, p. 533
Popescu, R., *4*, p. 292
Popescu, S. D., *11*, p. 986
Porneală, S., *2*, p. 140; *3*, p. 223; *5*. p. 426
Potop, P., *3*, p. 198
Precup, L., *9*, p. 799
Preda, J., *8*, p. 661
Proşteanu, N., *4*, p. 344

R

Radcenco, V., *7*, p. 599; *12*, p. 1070
Radovici, A., *2*, p. 149; *6*, p. 538
Radovici, O., *1*, p. 49
Radovici, R., *6*, p. 538
Radu, M., *12*, p. 1038
Radu, St., *8*, p. 653
Rameder, M., *4*, p. 330
Ramonţian, E., *2*, p. 106
Ritter, St., *6*, p. 499
Rojanschi, V., *4*, p. 330
Roman, L., *10*, p. 885
Rusu, V., *2*, p. 164

S

Saidac, S. *10*, p. 836
Savu, C. P., *7*, p. 569
Savu, N., *10*, p. 902
Schiau, R., *11*, p. 979
Schmidt, W., *2*, p. 168
Schwartz, R., *11*, p. 929
Segal, E., *7*, p. 588; *8*, p. 678
Segărceanu, T., *1*, p. 20
Simonescu, T., *2*, p. 164
Sîrbu, C., *9*, p. 799
Smighelschi, O., *10*, p. 852
Socol, A., nr. *7*, p. 617
Solacolu, I., *2*, p. 123; *4*, p. 304; *11*, p. 941
Soschin, M., *8*, p. 668
Sternberg, S., *6*, p. 489
Stoenescu, C., *10*. p. 836
Suciu, E, M., *5*, p. 402
Suciu, G, C., *3*, p. 215
Sufaru, Gh., *11*, p. 959
Szőcs, Ec., *8*, p. 713
Szőcs, Șt., *8*, p. 713

Ș

Șerban, M., *11*, p. 989
Ștefănigă, E., *4*, p. 346

T

Taloi, D., *11*, p. 951; *12*, p. 1045
Tălpuș, V., *11*, p. 979
Tănase, V., *10*, p. 874
Tincu, I., *7*, p. 588; *8*, p. 678
Tolan, D., *4*, p. 341;
Tomi, B., *3*, p. 231; *8*, p. 704; *12*, p. 1082
Tomi, P., *1*, p. 58
Toader, M., *9*, p. 796
Totir, N., *6*, p. 523
Tudor, E., *10*, p. 900
Tudorache, Gh., *5*, p. 409
Tudose, R. Z., *5*, p. 411; *8*, p. 685; *10*, p. 858
Turtoi, D., *3*, p. 198
Tvardochlib, E., *11*, p. 959

Ț

Țurcanu, C., N., *12*, p. 1096

U

Ungureanu, Șt., *8*, p. 689. *10*, p. 863
Urseanu, Fl, *7*, p. 565; *8*, p. 668
Uscatu-Morariu, A., *11*, p. 937

V

Varduca, A., *4*, p. 350; *6*, p. 527
Vatcu, M., *3*, p. 253
Văsaru, Gh., *6*, p. 483
Velea, T., *1*, p. 20
Veress, E., *7*, p. 624
Vieweg, H. G., *2*, p. 98
Vișa, C., *2*, p. 109; 5, p. 433; *9*, p. 786
Vîlceanu, R., *3*, p. 191; *11*, p. 933
Vîlcu, R., *2*, p. 93
Vîrtosu, D., *4*, p. 350; *6*, p. 527
Vlad, I., *6*, p. 504
Vlădescu, L., *9*, p. 802; *12*, p. 1093
Vlădoiu, Il., *1*, p. 73
Vlădulescu, M., *1*, p. 20
Vodnar, I., *1*, p. 11
Voinescu, V., *2*, p. 106
Volanschi, C., *6*, p. 523
Vultur, M., *6*, p. 538

W

Weidenbächer, Al., *12* p. 1034
Winter, F., *10*, p. 842
Wohl, A., *2*, p. 109; *5*, p. 433

Z

Zaharia, A., *9*, p. 757
Zăvoianu, D., *1*, p. 4
Zdrențu, V., *7*, p. 565
Zeana, Al., *1*, p. 53
Zeana, R. C., *1*, p. 53
Zenide, D., *11*, p. 926
Zuchi, Gh., *3*, p. 233; *5*, p. 441; *9*, p. 791
Zugrăvescu, I., *1*, p. 7
Zugrăvescu, P., *12*, p. 1085

Editoriale

* * * Chemarea Combinatului chimic Craiova la întrecerea socialistă pentru depășirea planului pe anul 1976 *1*,
Mihail Florescu: Chimia în cincinalul revoluției tehnico-științifice *1*,1
* * * Întreprinderea chimică Mărășești în cel de al 75-lea an de existență *2*,
* * * Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la Institutul Central de Cercetări Chimice *3*,188
* * * Tovarășa academician doctor ing. Elena Ceaușescu — membru corespondent al Academiei din Atena.
Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu *4*,277
* * * Institutul de Cercetări chimice distins cu Ordinul Steaua Republicii Socialiste România.
Decernarea Steagului roșu și a Diplomei de fruntaș pe țară *5*,
* * * Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele și la Intreprinderea chimică „Sinteza"-Oradea *6*,465
* * * Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu pe șantierul Combinatului petrochimic Năvodari *7*,
* * * Tovarășa academician doctor ing. Elena Ceaușescu a primit pe academician prof. A. M. Prohorov *7*,
* * * Tovarășa academician doctor ing. Elena Ceaușescu a primit pe prof. dr. Gyorgy Ostrovski, din R. P. Ungară *7*,
* * * Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la pavilionul chimiei din cadrul Tîrgului de mostre de bunuri de consum din Capitală *8*,652
* * * Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la obiective ale industriei chimice din județele Argeș și Vîlcea *10*,829
* * * Vizita tovarășilor Nicolae Ceaușescu și Todor Jivkov la Combinatul de îngrășăminte chimice Tîrgu Mureș, *11*,925
* * * Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu în zona industrială a Zalăului pe amplasamentele viitoarelor obiective ale chimiei și metalurgiei *11*,926

Cronici

* * * A patra consfătuire a termoenergeticienilor „Optimizarea energetică a proceselor industriale". Piatra Neamț 1975 *1*,10
* * * A VIII-a Conferință internațională de energetică industrială. Gdansk, R. P. Polonă 1975 *1*,92
* * * A V-a Conferință de chimizare a agriculturii. București, 1976 *3*,190
* * * Simpozion tehnico-științific organizat la filiala IPROCHIM-Sibiu *5*,420
* * * Chimia românească la INCHEBA '76 *9*,813
* * * Chimia la TIBCO '76 *5*,452
* * * Simpozion tehnic cu tema „Utilizarea rațională a lubrifianților în producție" Galați 1976 *6*,547
* * * Al VI-lea Simpozion de biodeteriorare și climatizare, Constanța, 1976 *9*,762
* * * Conferința republicană de chimie fizică generală și aplicată, București 1976 *10*,905
* * * Tîrgul internațional de la Leipzig, 1976 *12*, 1101

Index alfabetic de materii și noțiuni

A

Acetaldehida — fabrică, Japonia *5*,457
Acetamidă — amide alfa, beta nesaturate derivate de la... *1*,4 e
Acetat de vinil — calcularea căldurii specifice și căldurii latente de vaporizare *7*,569
— grefat pe polietilenă, metodă chimică de analiză *10*,902
5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol-2-sulfonamida — obținerea de soluții injectabile. Brevet *2*,101
Acetona — obținere. Brevet *9*,770
Acetonitril — influențe asupra selectivității ca solvent *5*,385
— separarea etilaminelor din amestecuri cu... Brevet *1*,14
Acid acetic — din metanol, instalație Japonia *4*,364
— instalație, Texas *2*,178; *9*,819
Acid acrilic și acrilați — complex, Franța *11*,1006
Acid alfa-clor-beta-metoxipropionic — preparare. Brevet *3*,194
Acid p-aminohipuric (PAH) — identificare prin cromatografie pe hîrtie *1*,73
Acid p-aminosalicilic — identificare prin cromatografie pe hîrtie *5*,446
Acid ascorbic — instalație, Brazilia *9*,819
Acid aspartic — separare de acidul glutamic *10*,906
Acid azelaic și pelargonic — o nouă fabrică, Olanda *9*,818
Acid azotic — dozare potențiometrică *4*,344
— fabrică, Norvegia *4*,364
— instalații, Egipt *8*,732
— tehnologii îmbunătățite *7*,638
Acid cianuric — instalație R.F.G. *2*,178
Acid citric — din hidrocarburi parafinice lineare *1*,83
Acid 3-(m-clorfenil)-aminopropionic — obținere. Brevet *10*,862
Acid p-clorfenoxiazobutiric — preparare. Brevet *8*,721
Acid clorhidric anhidru — un nou procedeu de obținere *1*,82
Acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic — înălbitori optici derivați de la, ... *10*,836
Acid difenil-3,3'-metoxi-4-azosalicilic-4'-azocromotropic — reacția sării de sodiu cu Be (II) *11*,983
Acid 2,8-dihidroxinaftalin-6-sulfonic — determinare *7*,617
Acid dimetilmalonic — dozare potențiometrică *4*,344
Acid „dioxi-G" — determinare *7*,617
Acid 2-etilhexanoic — obținere. Brevet *8*,721
Acid fenilmalonic — derivați funcționali ai... *2*,106
Acid flavianic — proprietăți fizico-chimice *3*,236
Acid fluorhidric — un nou procedeu de fabricare *1*,81
Acid fosforic — esteri ai... *12*, 1023
— de mare puritate, Belgia *9*,819, *12*,1107
— din roci fosfatice sărace *12*,1106
— noi instalații, Belgia *7*,640
— o nouă fabrică, India *10*,917
— o nouă fabrică, S.U.A. *3*,269
— procedeul IMI de purificare *6*,549
— procedeul Phorex de purificare *10*,915
— purificat, producție Franța *12*,1107
— un nou procedeu de obținere *6*,550
— un nou procedeu de purificare *12*,1103
Acid fosforos — esteri ai... *12*, 1023
Acid glutamic — separarea de acidul aspartic *10*,906
Acid hexabromoosmic — descompunerea termică a unor complecși *9*, 760
Acid malic — obținere prin biosinteză *6*,551
Acid sulfuric — fabrică R. S. Cehoslovacă *3*,269
— fabrică în Cipru *1*,84
— fabrică, Louisiana *6*,554
— fabrică, U.R.S.S. *2*,177; *4*,363; *6*,554
— instalație R. P. Polonă *8*,733
— noi instalații, U.R.S.S. *10*,918; *11*,1005
— probleme de eficiență în industrie *4*,360
— producția mondială, previziuni *12*,1102
Acid tartric sintetic — de mare puritate *9*,817
Acid tereftalic — instalație, Spania *8*,732
Aciditate de tip Lewis — dozare *1*,62
Acidul 2-azo-[7'-(1,8'-dihidroxi-3', 6'-disulfo-2'-azo)-naftil-2'' carboxifenil] fenilfosfonic — aplicații la dozarea UO_2^{2+} *5*,441
Acizi ditiofosforici — determinarea sărurilor metalice ale... Brevet *1*,70
Acizi poliamidici — lac pe bază de... Brevet *10*,873
Acizi sulfonici — în ape reziduale, epurare. Brevet *1*,40
Acoperiri antifonice — compoziții pe bază de plastisoli pentru .. Brevet *4*,340
Acril-amidă monomer — instalație S.U.A. *6*,553
Acrilat de etil — condensarea terț-butilaminei cu... *4*,280
Acrilonitril — fabrică, Austria *1*,85
— instalație, Sicilia *12*,1107
— recuperare din apele reziduale *3*,210
Activitatea de cercetare — în țări capitaliste *1*,80
Acumulatorul sodiu-sulf — sinteză bibliografică *8*,673
Adezivi — pe bază de monomeri acrilici, obținere. Brevet *5*,436
Aditivi amelioratori ai viscozității — stabilitate mecanică *5*,388
Aer-bioxid de sulf — amestecuri etalon, obținere în mod continuu *11*,975
Agenți activi de suprafață — documentare *4*,370; *6*,558 *12*,1114

Albastru de Brilliantcrezil — reacția cu Fe(III) *5*,444
Albastru de metilen — recuperare din ape reziduale. Brevet *4*,349
1-alchil-3,5-bis-(p-dialchilamino-benziliden)-4-piperidone — sinteză, studii *7*,561
Alchilciclopentani — căldura de combustie *2*,95
Alchilfenol — fabrică, Texas *10*,917
1-alchil-4-piperidona — condensare cu p-dialchilamino-benzaldehide *7*,561
8-alchil-triciclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecan-2-01-13-ona — azine mixte ale... *9*,741
Aldehide aromatice — condensarea 1-terț-butil-4-piperidonei cu... *4*,281
Alumina — influența proprietăților fizico-structurale asupra activității catalitice *2*,113
— obținere din șisturi bituminoase I *6*,494
— obținere din șisturi bituminoase II *8*,664
— sedimentarea șlamului roșu. Brevet *4*,309
Aluminiu — determinare din concentrate de titan *6*,540
— reducerea consumului specific de energie electrică *1*,82; *6*,551
Ambalaje din PVC — restricții la utilizare *5*,454
Amestecuri multicomponente — calculul fracționării *9*,808
— II refluxul minim în fracționare *10*,908
— metode rapide de calcul *11*,997
Amide — structură și reactivitate *1*,4
Amine aromatice — oxidare cu clorit de sodiu *2*,102
Amine grase — instalație, Belgia *8*,732
Aminoacizi — dezvoltare, Japonia *5*,457
2-aminotiazol — instalație R.F.G. *7*,641
Amoniac — complex, Columbia *6*,554
— conductă pentru transport, U.R.S.S. *5*,459
— dezvoltarea producției, U.R.S.S. *2*,179
— din azot la presiune atmosferică, Anglia *1*,82
— din cărbune, R. P. Polonă *2*,180
— fabrică, Spania *7*,641
— fabricare cu randamente de conversie ridicate *4*,362
— fabrici, U.R.S.S. *2*,178
— inhibitori de coroziune în industria.... *10*,916
— instalație, Ecuador *8*,732
— instalație, Egipt *12*,1107
— instalație, Turcia *6*,554
— instalație, S.U.A. *5*,458
— instalație pentru transport transoceanic, R. S. S. Letonă *5*,457
Analize chimice — tendințe în automatizarea... *10*,888
Andezit — rezistența la coroziune în medii acide *9*,786
5-β androstan-3α, 6α-diol-17-ona — preparare, Brevet *12*,1077
Anhidridă ftalică — instalație, Argentina *2*,178
— un nou catalizator pentru... *3*,267
Anhidrida maleică — instalație de recuperare, S.U.A. *3*,269
Anilină — fabrică, Portugalia *4*,364
— instalație, R.F.G. *7*,640
Anisaldehida — instalație, R.F.G. *4*,364
Antibiotice — fabrică, R. P. Polonă *11*,1005
— procedeu de sterilizare. Brevet *11*,932
— uzină, R. P. Polonă *11*,1007
Antidăunători — documentare *1*,89; *8*,739; *9*,825; *11*,1012; *12*,1115
— producție, R. P. Polonă *2*,180
Antidetonant — metil-terț-butileter, fabricare, R.F.G. *5*,456
Antioxidant BHT — instalație, Italia după licență U.R.S.S. *7*,641
Antioxidanți — instalație R.F.G. *6*,554
Antiseptic — cu acțiune biologică. Brevet *1*,57
Anvelope — preparat care prelungește durata, U.R.S.S. *9*,820
Apa — instalație de desalinare, Iran *4*,364
Apă industrială — epurare și revalorificare *12*,1105
Apa de mare — instalație Qatar *4*,364
Apă potabilă — instalație, Bolivia *6*,554
Aparate schimbătoare de căldură 1—2 — calculul termic *8*,693
Ape reziduale — aparat pentru tratarea... *11*,993
— cu acizi sulfonici, epurare. Brevet *1*,40
— recuperarea albastrului de metilen. Brevet *4*,349
Ape reziduale fenolice — epurare *1*,83
Ape reziduale. Poluare — documentare *1*,91; *2*,185; *3*,274; *4*,371; *5*,464; *6*,560; *7*,650; *9*,828; *10*,924; *11*,1013; *12*,1116
Ape uzate — epurare biologică *1*,53
— microdozarea cianurilor *6*,527
Argint — determinare prin spectrofotometrie de absorbție atomică *3*,231
Arilfosfați — mărirea capacității, Anglia *1*,85
6-ariltetrazolo (1,5-b)-piridazina — noi substanțe din clasa... Brevet *2*,130
Au (III) — combinațiuni complexe cu verde malachit substituit *4*,333
Autoclave — curățirea de depuneri de PVC *2*,176
„Azerbaidjan-4" — produs antipoluant, U.R.S.S. *9*,820
Azibenzil topit — cinetica descompunerii termice *5*,378
Azine mixte — ale 8-alchil-triciclo [7.3.1.0^{2,7}] tridecan-2-01-13-onei *9*,741
Azobenzen-4-oxizi de sodiu — condensarea cu 4-clormetiltoluenul *8*,653
Azomonoeteri — obținere, structură *8*,653
Azotat de amoniu — cu densitate mică, instalație Canada *7*,640
Azotați bazici de plumb — obținere, Brevet *3*,256

B

Benzen — din atmosferă, determinare *4*,341
— instalație, R. P. Bulgaria *6*,554
— recuperare și purificare *6*,551
4-benzilfenoxizi de sodiu — condensarea bis(clormetil) eterului cu... *5*,373
Benzilidenacetamida — studiu termochimic *1*,4
Benzine — caracterizarea fracțiunii de hidrocarburi C_5 *9*,796
— compoziție antioxidantă pentru... Brevet *10*,901
Benzine de reformare catalitică — conținutul de hidrocarburi aromatice C_9 *8*,661; *9*,754
1-benzoil-4R-tiosemicarbazida — derivați ai.... ca reactivi analitici *7*,622
Beriliu — reacția cu derivați azosalicilici *8*,709
— reacția cu sarea de sodiu a acidului difenil-3,3'-metoxi-4-azosalicilic-4'-azocromotropic *11*,983
Beta-naftol — instalație, India *11*,1006
Bifenili policlorurați — noi înlocuitori *6*,549
Bioxid de carbon — instalație, SUA *12*,1108
Bioxid de mangan electrolitic — fabrică, Grecia *2*,178
Bioxid de sulf — catalizator pentru oxidare. Brevet *3*,250
— instalație de recuperare, S.U.A. *1*,84
— noi utilizări *11*,1004
— oxidarea catalitică, analiza pe calculator a procesului *9*,763
Bioxid de titan — fabrică, Mexic *12*,1107
Bioxid de titan — mărirea capacității S.U.A. *11*,1006
bis(clormetil)eter — condensare cu clor — și brom-fenoxizi de sodiu *3*,195
— condensarea cu 4-benzilfenoxizi de sodiu *5*,373
bis-dimetilamino-clorofosfat — cinetica și mecanismul hidrolizei *3*,191
Brevete de invenție — *1*,14; 19, 27, 40, 57, 70; *2*,97, 101, 130, 134, 146, 151 157; *3*,194, 201, 222, 239, 244, 250, 256, 262; *4*,281, 291, 299, 309, 315, 329, 337, 340, 343, 345, 349, 354; *5*,379, 387, 393, 401, 408, 432, 436; *6*,469, 482, 503, 509, 513, 518, 532; *7*,584, 590, 598, 605, 619; *8*,656, 672, 684, 692, 721; *9*,750, 770; *10*,835, 841, 846, 862, 868, 873 896, 901; *11*,932, 936, 969; *12*,1060, 1077, 1081, 1109
5-brom-2-pentanona — studiul cinetic al reacției cu dietilamină *12*,1029
Bromura de N-butilscopolamoniu — determinare cantitativă *11*,989
Butanol — instalații R. P. Bulgaria și U.R.S.S. *5*,457
Butena — dehidrogenare oxidativă, activitatea catalizatorilor Sn/Sb *11*,937

C

Ca^{2+} — determinarea urmelor din solvenți organici *9*,799
Cadmiu — influențe asupra depunerii catodice *1*,20
Calculatoare numerice — utilizare la proiectarea schimbătoarelor de căldură *3*,215
Calculul învelișurilor și corpurilor sferice — la funcționarea în condiții de fluaj *4*,323
Calorimetria de cădere — caracterizarea termodinamică a unor reacții *5*,394
Cancer — contribuția chimiei la tratare *5*,454
Caprolactama — aspecte economice *11*,1002
— instalație U.R.S.S. *5*,459
Carbid — studii termogravimetrice și difractometrice *10*,841
Carbonat de calciu pulbere — obținere. Brevet *6*,518
Carbonat de potasiu — instalație, Spania *4*,365
Carbonat de sodiu — de calitate reactiv și farmaceutic, obținere *3*,198
Carboxi-metilceluloză — fabrică, Turcia *7*,640
— instalație, Italia *9*,818
Catalizator — pentru conversia gazelor de eșapament *6*,550
— pentru polimerizarea ciclopentanului *1*,84
Catalizator de nichel Raney — electrozi poroși cu... *3*,202
Catalizator de vanadiu — pentru oxidarea SO_2. Brevet *3*,250
Catalizatori — suporturi pentru... instalație, Anglia *6*,554
Catalizatori oxidici Sn/Sb — dehidrogenarea oxidativă a butenelor *11*,937
Catalizatori Pd—Al_2O_3 și Pt—Al_2O_3 — în dehidrogenarea ciclohexanului *2*,113
Cauciuc sintetic — consum mondial *12*,1109 — tendințe *11*,1001
— un nou produs, R. P. Polonă *9*,821
Cauciuc stereo-specific — pe bază de acrilonitril-izopren, obținere. Brevet *8*,692
Cauciuc stiren — butadienic — instalație, Turcia *9*,818
Căldura de combustie — a unor compuși organici *2*,93
Cărbune activ — influențe asupra capacității de adsorbție *6*,489
Cărbune brichetat cu var — deshidratare *10*,842
Cărbuni — instalație de desulfurizare *9*,818
— instalație pentru conversie, S.U.A. *7*,641
— prelucrare în combustibili lichizi *1*,81
Celuloză — complex, Spania *6*,553
— instalație, R.F.G. *10*,917
Centrifugă cu melc — calculul puterii de acționare *9*,781
— calculul turației relative *11*,971
Chimia și prognoza tehnologică *8*,729
Chimie analitică — documentare *1*,90; *2*,185; *3*,273; *4*,370; *5*,464; *6*,559; *7*,648; *8*,739; *9*,827; *10*,922; *11*,1013; *12*,1116
Chimie anorganică — documentare *1*,88; *2*,183; *3*,271; *4*,368; *5*,461; *6*,557; *7*,645; *8*,736; *10*,820; *11*,1011; *12*,1112
Chimie fizică, cinetică, cataliză — documentare *1*,86; *2*,181; *3*,270; *4*,367; *5*,460; *6*,556; *7*,643; *8*,735; *9*,823; *10*,919; *11*,1008; *12*,1111
Chimie organică — documentare *1*,89; *2*,184; *3*,272; *4*,369; *5*,462; *6*,558; *7*,647; *8*,737; *9*,825; *10*,921; *11*,1011; *12*,1114
Chiyoda — procedeu de desulfurizare a gazelor de termocentrală *4*,361
Cianuri — microdozare cu electrozi ioni-selectivi *6*,527
Cicloalcani — căldura de combustie *2*,93
Ciclohexan — reacția de dehidrogenare catalitică *2*,113
Ciclohexani — căldura de combustie *2*,95
Cicloimoniu — săruri din seria benzpiridinelor. Brevet *7*,584
Ciclopropan — căldura de combustie a unor derivați *2*,95
Ciururi cu ruliu — considerații asupra dinamicii *1*,44
Cl^- — determinare în prezența $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *6*,533
Clei epoxidic universal — SUA *12*,1110
Clor — acțiune asupra materialelor de construcție *5*,433
— fabrică, Anglia *4*,364
— instalație automatizată, Anglia *10*,916
— instalație de electroliză, India *6*,554
— instalație R. P. Polonă *2*,180
— instalație, Spania *10*,916
— instalație, Suedia *2*,178
— nou procedeu de recuperare, R. P. Polonă *2*,180
— perfecționări tehnologice *2*,176
— procesul de descărcare în săruri topite *1*,15
Clor gazos — difuziunea în cloruri topite *4*,296
Clorhexidina — un nou antiseptic, R. P. Polonă *2*,180
Clor lichid — instalație U.R.S.S. *5*,457
Clor — și brom-fenoxizi de sodiu — condensarea bis(clormetil) eterului cu... *3*,195
Cloral-hidrat — procedeu de anhidrificare. Brevet *7*,590
Clorat de sodiu — instalație, Brazilia *1*,84
Clocian — instalație S.U.A. *10*,917
Clorit de sodiu — oxidarea aminelor aromatice *2*,102
— oxidarea tetrametilbenzidine *4*,286
4-clormetiltoluen — condensare cu azobenzen-4-oxizi de sodiu *8*,653
5-cloro-2-hidroxi-4-metilacetofenonoxima — formarea chelaților *8*,657
Clorura de vinil — aspecte tehnico-economice *4*,359
— curățirea reactoarelor de polimerizare *6*,552
— fabricare prin oxiclorurare *9*,815
— fabrică, Texas *9*,818
— fabrică U.R.S.S. *7*,640
— instalație R. S. S. Ucraineană *7*,640
— limitarea conținutului în aer și apă *8*,730
Clorura ferică — mărirea instalației, Italia *1*,85
Cloruri de fier — acțiune asupra materialelor de construcție *5*,433
Cloruri topite — difuziunea clorului gazos în... *4*,296
Coagulare — determinarea vitezei de... cu modelare matematică *1*,41
Cobalt — dozare polarografică *6*,538
Cocs de petrol — instalație, Canada *4*,365
Coeficienți de virial — aplicații *7*,573
Coloranți cationici — cu structură antrachinon-acridonică, preparare. Brevet *4*,329
Coloană de termodifuziune — teoria matematică a comportării *6*,483
Coloane de barbotare — studiul stratului de bule *10*,852

Coloranţi — documentare 7,648 : 10,922
Coloranţi bazici — copolimeri acrilici filabili cu afinitate pentru, . . . Brevet *5*,393
Coloranţi cationici — cu structură antrachinon — acridonică, preparare, Brevet *4*,329
— influenţe asupra rezistenţei la lumină *4*,283
Coloranţi de dispersie — sinteze *7*,565
Combinat chimic — cooperare R. P. Polonă—Anglia *5*,459
— R. P. Polonă *2*,180
— R. S. F. Iugoslavia *5*,458
Combinat petrochimic — Nigeria *3*,269
— societate mixtă Senegalo—Iraniană *8*,733
Combustibili Diesel — determinarea indicelui cetanic *12*,1091
Complecşi tiocianatocromici — determinarea spectrofotometrică a scopolaminei *1*,71
Compoziţii lubrifiante — de angrenaje. Brevet *10*,841
— pentru ambutisări. Brevet *10*,868
Compresor cu piston cu o treaptă — ireversibilitatea proceselor *12*,1070
Compresor frigorific cu piston — calculul coeficientului de debit *7*,599
Compuşi heterociclici — căldura de combustie *2*,94
Compuşi organo-metalici — un nou procedeu de obţinere *1*,83
Compuşi sulfonamidici — noi aplicaţii *2*,164
Concentrate de titan — determinarea aluminiului din. . . *6*,540
Conductori de cupru — lac pentru emailare. Brevet *10*,873
Constante de disociere — ale unor monoxime heteroaromatice *1*,65
Convertizor Topsoe — modificări *11*,1004
Copolimer cuaternar — obţinere. Brevet *8*,684
Copolimeri acrilici filabili — cu afinitate pentru coloranţi acizi, preparare. Brevet *5*,401
— preparare. Brevet *5*,393
Copolimerul acetat de vinil-anhidridă maleică (VAMA) — titrare potenţiometrică *2*,154
Copolimerul etilenă-anhidridă maleică (EMA) — titrare potenţiometrică *2*,154
Corindon electrotopit — rezistenţa la coroziune *9*,786
Coroziune — documentare *1*,87; *2*,183; *4*,368; *5*,461; *6*,557; *7*,645; *8*,736 *9*,825; *11*,1010; *12*,1112
— inhibitor pentru prevenirea fracturării unor oţeluri *1*,49
— inhibitor pentru protecţia împotriva. . . Brevet *11*,936
— rezistenţa unor materiale în medii acide *9*,786
Cosmetică — documentare *1*,91; *7*,650; *8*,740;
Cristale sintetice — producţia S.U.A. *2*,176
Crom — dizolvare anodică, influenţa curentului ondulat *2*,131
Cromatografie gaz lichid — determinarea solvenţilor de la extractja diolefinelor *1*,58
Cromatografie în fază gazoasă — determinarea mercurului *3*,251
Cromatografie pe hîrtie — identificarea unor sulfonamide heterociclice *11*,994
Cromatografie în strat subţire — aplicator de probe *2*,168
— determinarea mono-şi dietanolaminei *11*,995
— în analiza medicamentelor *8*,723
Cu^{2+} — dozarea spectrofotometrică *3*,233
Cumilfenol — obţinerea unor carbonaţi ai. . . *11*,926
Cupru — prin reducerea clorurii *1*,83
— procedeu hidrometalurgic de obţinere *1*,83
Cu—Fe—S — termodinamica unor topituri din sistemul. . . *12*,1045

D

Derivaţi cloruraţi ai benzenului — fabrică, Australia *7*,640
Desalinarea apei — după procedeul Sirotherm *9*,817
Deşeuri menajere—valorificare *12*,1105
Detergent — foarte activ, pe bază de zaharoză, Anglia *9*,819
Detergenţi — fără fosfaţi *3*,268
— netoxici şi biodegradabili *6*,551
p-dialchilamino-benzaldehide — condensare cu 1-alchil-4-piperidona *7*,561
Diamidele esterilor N.N'-diaril-β-cloretilfosforici — preparare şi comportare *11*,933
Dianhidrida piromelitică — purificare. Brevet *3*,201
Diazocompuşi — cinetica descompunerii termice *5*,377
Diciclopentadiena — posibilităţi de utilizare a derivaţilor *6*,550
Dietanolamina — determinare cantitativă *11*,995
Dietilamina — reacţia cu 5-brom-2-pentanona *12*,1029
Dietilentriamina — separare din amestecuri de polietilenpoliamine. Brevet *4*,309
Difenildiazometan — cinetica descompunerii termice *5*,377
Dimetildifeniltricloretan — obţinere. Brevet *3*,239
0,0'-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonat — purificare. Brevet *4*,299
Dimetilnaftaline — căldura de combustie *2*,95
Dimetilolcicloetilenuree — răşină „reactantă" *12*,1034
Dimetiltereftalat — noi catalizatori pentru. . . *3*,268
Din ţările socialiste — *2*,179; *4*,366; *5*,459; *6*,555; *7*,642; *8*,734; *9*,820; *10*,918; *11*,1007; *12*,1110
Diolefine — determinarea solvenţilor folosiţi la extracţie *1*,58
Dispirani oxazolidinici — derivaţi, preparare. Brevet *4*,354
Diverse — documentare *1*,91; *2*,186; *3*,274; *4*,371; *5*,464; *6*,560; *7*,650; *8*,740; *10*,924;
Documentare *1*,86; *2*,181; *3*,270; *4*,367; *5*,460; *6*,556; *7*,643; *8*,735; *9*,823; *10*,919; *11*,1008; *12*, 1111
Drojdie furajeră — un nou procedeu de obţinere *1*,84

E

Elastomer termoplastic *9*,817
Electrocatalizatori — activarea electrozilor de gaz din Ni *11*,941
Electrod membrană Ag^+ selectiv — dozarea Cl^+ *6*,533
Electrod membrană Cu^{2+} selectiv — realizare, aplicaţii *2*,158
Electrod membrană I^+ selectiv — determinarea conţinutului de iodat *2*,161
Electrod membrană lichid nitrat selectiv — realizare şi caracterizare *4*,346
— utilizare *12*,1085
Electroliză — alegerea instalaţiilor *12*,1102
Electrozi de gaz — modelarea matematică a polarizării *4*,304
Electrozi de gaz din nichel — activarea cu metale de tranziţie *11*,941
Electrozi ion — selectivi pentru Cu^{2+} şi Hg^{2+} — noi tipuri *3*,240
Electrozi oxigen/aer — pentru pilele de combustie reci *5*,402
Electrozi poroşi — cu catalizator de nichel Raney *3*,202
Energia de rezonanţă — legătura cu căldura de combustie *2*,96
Erbicid Diquat — mărirea capacităţii, Anglia *11*,1006
Erbicid M.C.P.A. — instalaţie S.U.A. *7*,641
Erbicide — dezvoltare, Belgia *2*,178
— instalaţia S.U.A. *12*,1107
Erbicide carbamice — complex, R.F.G. *9*,818
Erbicide fenoxi — dezvoltarea producţiei, Anglia *2*,177
Erbicide s-triazinice — dozare *6*,523
Erbicide şi insecticide — noi produse, R. P. Ungară *5*,457
Erbicide tip Avenge — instalaţie, Olanda *1*,85
Esteri — ai acizilor fosforos şi fosforic *12*,1023
Esteri etilici aminoalchilfosfonici — studiul spectral în IR, RMN şi UV *9*,791
Ester monoetilic al acidului α -etilamino-o-hidroxibenzil- fosfonic — dozarea spectrofotometrică a Cu^{2+} *3*,233
Etan — modelul matematic al procesului de piroliză *5*,383
Etanol — instalaţie, Italia *2*,177
Etanol sintetic — aspecte conjuncturale la fabricarea. . . *5*,453
Etilamine — separare. Brevet *1*,14
Etilbenzen — din atmosferă, determinare *4*,341
— fabrică, Olanda *2*,177
— instalaţie, R. P. Polonă *3*,269
— noi procedee *6*,551
— un nou catalizator pentru obţinerea. . . *1*,83
Etilena — depozitare în peşteri, R. D. G *10*,917
— fabrică, Columbia *11*,1005
— instalaţie U.R.S.S *2*,178
— noi procedee de obţinere *1*,83; *6*,551
— oxidare directă la acetaldehidă *9*,816
— uzină, R. P. Bulgaria *1*,85
Etilenamine — noi instalaţii, Texas *12*,1107
Etilendiamina — instalaţie, Olanda *9*,818
— instalaţii, India *12*, 1107
— separare din amestecuri de polietilenpoliamine. Brevet *4*,309
Etilenoxid — fabrică, U.R.S.S *8*,732
Etimizol — un nou medicament antiinflamatoriu *4*,362
20-etoxicarbonil-hidrazona — procedeu de scindare *4*,282

F

Fe (III) — reacţia cu Albastru de Brilliantcrezil *5*,444
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ — dozarea Cl^- în prezenţa *6*,533
Fenfuram — un nou fungicid *6*,553
Fenilacetamida — studiu termodinamic *1*,4
O-fenilendiamina — caracterizarea termodinamică a reacţiei de preparare *5*,394
p-fenilendiamine substituite la azot — influenţe asupra spectrelor electronice *6*,470
Fenol — fabricare din benzen şi propilenă *9*,815
— instalaţie, Spania *2*,178
— un nou procedeu de purificare, R. P. Polonă *11*,1007
Fenoli — determinare în apele reziduale *10*,897
Fenomene de transfer — model cu două ecuaţii pentru. . . *9*,771
Fibre carbon — fabrică, Japonia *4*,364
Fibre poliesterice — destrucţia deşeurilor de fabricaţie. Brevet *10*,896
Fibre sintetice — materii prime şi intermediare, producere, U.R.S.S *5*,459
— instalaţie, Iran *12*,1108
Fier — dizolvare anodică în soluţii sulfurice oxidante *2*,135
Filme de polietilenă — studiul absorbţiei unor lichide *11*,979
Filme de polietilenă — instalaţie, Franţa *12*,1107
Fisons — procedeu de granulare a ureei *5*,455
Fluctuaţii de concentraţie — amortizarea *4*,355
Fluidizare omogenă — analiza stabilităţii *12*,1055
Fluorură de aluminiu — instalaţie, Spania *4*,365
Fluoroelastomeri — de tip fosfagen *1*,81
Fluosil — un nou agent tixotropic *4*,362
Fontă, — determinarea Si, P, Cr, Ni, Mo *8*,713
Formaldehida — din efluenţii lichizi, procedeu de distrugere *4*,362
— o nouă instalaţie, R. P. Polonă *5*,459
Forme farmaceutice — procedeu de drajefiere pentru. . . Brevet *5*,387
Fosfat de amoniu — instalaţie, R. D. Vietnam *4*,363
— un nou procedeu cu consum redus de energie *1*,82
Fosfat de uree — structură şi proprietăţi *9*,757
Fosfat de zinc — fabrică, Japonia *8*,733
Fosfat monoamoniacal — dezvoltarea producţiei, U.R.S.S *10*,917
— o nouă instalaţie, Spania *1*,85
— praf, fabricare *8*,730
Fosfat monocalcic monohidrat — descompunerea termică *8*,678
Fosfaţi — exploatare, R. S. F. Jugoslavia *9*,821
Fosfaţi furajeri — dezvoltarea producţiei, U.R.S.S *5*,457
Fosfor — uzină R.S.S. Kazahă *12*.1110
Fosforite — mari rezerve, Mexic *3*,269
— mărirea producţiei, Iordania *2*,178
Freon 12 — instalaţii frigorifice cu. . . . *2*,140
Fulvene — căldura de combustie şi energia de rezonanţă *2*,96
Furfurol — fabrică, R. P. Ungară *2*,180

G

Gaz metan — din deşeuri menajere *1*,81
Gaze — o nouă metodă de separare *7*,640
Gaze de eşapament — purificare catalitică *8*,716
Gaze de termocentrală — procedeul Chiyoda de desulfurizare *4*,361
Gaze din cărbune — instalaţie R.F. Germania *12*,1108
Gaze foarte pure — N, Kr, Xe, etc.. instalaţii, Belgia *4*,364
Gaze naturale — conductă de transport, Iran *11*,1005
— conductă transmediteraneeană, proiect *6*,554
— producţie, R.D.G *8*,734
Gaze reale şi vapori — mărimi termodinamice *7*,573
Gaze reziduale — purificare. Brevet *1*,27
Gaze sulfuroase — oxidare catalitică, studii *10*,847
Gelb Blau (MY/68) — reactiv pentru zirconiu *10*,900
„Geweten" — pulbere de celuloză, R.D.G. *9*,820
Glicozide antrachinonice — obţinere din Rumex Alpinus. Brevet *1*,40
Grupă izolantă 1,3.5-triazinic 2,4,6-trisubstituită-influenţa asupra coloranţilor cationici *4*,283
Gunoaie — de grajd şi menajere, valorificare *6*,551

H

Heliu — producţie, R. P. Polonă *2*,180
Hemoglobina — comportare electrochimică *4*,300
Heteropolicompuşi decawolframodiniobiosilicaţi organici- utilizare ca schimbători de ioni *10*,907
Hexametilenimina — nou procedeu de fabricare *12*,1104.
Hidrocarburi — catalizator pentru oxidarea parţială. Brevet *2*,157

Hidrocarburi aromatice — complex, Kuweit *7*,640
— din ape reziduale, determinare grafică *9*,789
— instalaţie de separare, R.P. Ungară *12*,1110.
— separare prin distilare extractivă *1*,83
— un nou procedeu de obţinere *6*,551
Hidrocarburi aromatice C_9 — conţinutul din benzinele de reformare catalitică *8*,657
Hidrocarburi aromatice din uleiuri — determinare *7*,610
Hidrocarburi olefinice şi diolefinice — studiul separării *4*,292
Hidrocarburi olefinice — transformare catalitică *2*,98
Hidrocarburi parafinice — transformare catalitică *2*,98
Hidrocarburi superioare — din metanol *6*,551
Hidrocarburi uşoare — modelarea procesului de piroliză *5*,380
Hidrochinona — obţinere. Brevet *9*,770
Hidrodesulfurare — procedeu îmbunătăţit *7*,639
Hidrogen — de înaltă puritate, instalaţie, R.F.G *11*,1006
— noi tehnologii de obţinere *9*,814
Hidroperoxicumen- descompunerea *7*,578
Hidroperoxidarea -substanţelor organice *1*,11
8-hidroxichinolina — derivaţii ai... aplicaţii în chimia analitică *1*,73
— noi aplicaţii ale unor derivaţii *5*,446
Hidroxid de fier — obţinerea microsferelor *12*,1095
Hormoni steroizi — prin oxidarea biochimică a sitosterolului *1*,84

I

Indice cetanic al combustibililor Diesel-determinare *12*,1091
Indigo — instalaţie, Anglia *8*,732
Industrie anorganică — documentare *1*,88; *2*,183; *3*,271; *5*,462; *6*,558; *7*,646; *8*,737; *9*,824; *10*,921; *12*,1114
Industria chimică — analiza exergetică a sistemelor de producţie în.. *1*,35
— cheltuieli pentru protecţia muncii *10*,913
— dezvoltare, Iran *9*,819
— dezvoltare, Irlanda *12*,1109
— dezvoltare R.D.G. *8*,734; *10*,918
— dezvoltare R. P. Bulgaria *5*,459; *9*,819; *12*,1110
— dezvoltare R. P. Polonă *5*,459; *11*,1007; *12*.1110
— dezvoltare R. S. Cehoslovacă *9*,821
— dezvoltare R. S. F. Iugoslavia *11*,1007: *12*,1111
— dezvoltare U.R.S.S *6*,555; *7*,641; *7*,642
— dinamica investiţiilor S.U.A *5*,453
— durata de livrare a utilajelor pentru... *9*,814
— evoluţia în ţările vest-europene *2*,174; *6*,548
— extindere, Italia *1*,85
— în R. P. Polonă *4*,366
— mărirea unor capacităţi Israel *10*,917
— noi instalaţii R. D. G. *12*,1111
— noi instalaţii, R. P. Polonă *7*,642
— noi instalaţii, R. P. Ungară *9*,820
— noi tehnologii *8*,731
— noi tehnologii, R. P. Chineză *9*,820
— reducerea consumului de energie *8*,730
— resursele energetice *11*,1004
— vest-europeană, aspecte economice *3*,263
Industrie organică — documentare *1*,89; *2*,184; *4*,370; *6*,559; *7*,648; *8*,738; *9*,826; *12*,1115
Industria petrochimică — dezvoltare în ţările vest-europene *7*,636
— dezvoltare, R.D.G *8*,734
— perspective *4*,358; *8*,728
Inginerie chimică — documentare *1*,87; *2*,182; *3*,270; *4*,368; *5*,461; *6*,556; *7*,644; *8*,735; *9*,824; *10*,920; *11*,1010; *21*,1112
Inhibitori de coroziune — efectul unor substanţe tensioactive asupra... *7*,631
Insecticid — 0,0′-dimetil-l-hidroxi-2,2,2-tricloretil-fosfonat, purificare. Brevet *4*,299
Insecticide — compoziţii sinergetice, obţinere. Brevet *2*,134
Instalaţii frigorifice — calculul termic *5*,426
Instalaţii frigorifice cu Freon12— condiţiile optime de funcţionare *2*,140
Instalaţii termoenergetice — calculul termic *3*,223
Interpolarea Lagrange — metode de optimizare *6*,543
Iodat — determinarea în sarea de bucătărie *2*,161
Izocianaţi — societate mixtă Mexic-R.F.G *10*,917
Izopren monomer — fabricare, U.R.S.S *3*,269
Izopropilbenzen — optimizarea procesului de hidroperoxidare *6*,504
Izopropilnoradrenalina — complex cu molibden (VI) *8*,701

Î

Înălbitori optici stilbenici — structură, proprietăţi, aplicaţii *10*,836
Îngrăşăminte — combinat, Algeria *7*,641
— combinat, Bangladesh *6*,554
— combinat, Turcia *4*,364
— dezvoltare, R. P. Polonă *2*,180
— documentare *1*,88; *3*,272; *7*,646; *8*,737; *9*,825; *10*,921; *11*,1011; *12*,1114
— noi instalaţii, Florida *3*,269
Îngrăşăminte chimice — combinat, Egipt *8*,733
— complex, Jawa de vest *4*,365
— complex, Turcia *12*,1108
— dezvoltare, R. P. Ungară *7*,642
— dezvoltare, R. S. F. Iugoslavia *12*,1108
— dezvoltare, U. S. S. S. *12*,1110
— fabrică, Kenia *4*,365; *9*,819
— instalaţie Afganistan *12*,1108
— întreprindere, India *2*,178
— producţie, U.R.S.S *11*, 1007
— tendinţe în producţie şi consum *7*,636
Îngrăşăminte complexe — combinat, Argentina *1*,85
— combinat, Irak *9*,819
— fabrică, India *1*,85; *3*,269
— dezvoltarea producţiei, Tunisia *9*,818
— instalaţii, Iran *5*,457
— instalaţii R. S. S. Lituaniană *12*,1107
— instalaţii, Turcia *9*,818
— instalaţii, U.R.S.S *5*,458
— instalaţii, Vietnam *5*,458
— noi instaţii, R. P. Bulgaria *7*,642
— obţinere. Brevet *5*,379
Îngrăşăminte cu azot — combinat, Indonezia *10*,917
— fabrică, Nigeria *3*,269
Îngrăşăminte cu potasiu — din reziduuri *3*,268
Îngrăşăminte fosfatice — complex, Iugoslavia *8*,733
— consum mondial *12*,1108
— fabrică, Irak *11*,1006
— tendinţe *11*,1001
Îngrăşăminte granulate — obţinere *1*,83
Ingrăşăminte lichide — noi instalaţii, U. R. S. S. *11*,1005
— noi tehnologii *6*,549
— un nou tip de reactor *10*,915
Îngrăşăminte mixte — determinarea amoniului şi potasiului *8*,722
Îngrăşământ complex organo-mineral — obţinere. Brevet *2*,97
Jasmonat de metil-sinteza *12*,1106
Îngrăşăminte lichide — instalaţii, Anglia *12*.1107

L

Lac nitrocombinat — pentru suprafeţe lemnoase. Brevet *6*,482
Lacuri şi vopsele — dezvoltarea producţiei în ţările socialiste *2*,179
— documentare *1*,90; *2*,185; *3*,272; *4*,370; *5*,463; *8*,739; *10*,922; *11*,1012
Lewis — aciditate de tip... dozare *1*,62
Lignina — obţinerea unui produs sintetic analog *8*,730

M

Mandrinare — mecanica îmbinărilor prin... *10*,874
Mangan — obţinere din noduli *1*,83
Mase plastice — pigmenţi organici heterociclici pentru... Brevet *4*,315
Material plastic — sterilizabil, atoxic şi apirogen. Brevet *4*,343
Materiale de construcţie — acţiunea clorului şi a clorurilor de fier asupra... *5*,433
Materiale plastice — compoziţie adezivă pentru... Brevet *5*,432
— procedeu industrial de reciclare *7*,640
— reciclarea deşeurilor din... *9*,817
— biodegradabile, producţie, Anglia *5*,457
Materiale plastice autodegradabile — Franţa *12*,1109
Medicamente — dezvoltare, R. P. Ungară *9*,820
— documentare *1*,89; *2*,184; *3*,272; *4*,369; *7*,647; *8*,739; *9*,825; *10*,922; *12*,1115
— fabrică, Anglia *4*,364
— fabrică, Jugoslavia *4*,363
— injectabile, sterilizare. Brevet *10*,846
Melamină — fabrică, R. P. Polonă *5*,457
— procedeu îmbunătăţit *11*,1004
Membrană de ultrafiltrare — cu o înaltă rezistenţă, Franţa *9*,819
Mercur — absolvenţi selctivi pentru... Japonia *2*,176
— determinare cantitativă în mediul ambiant *7*,624
— determinare în ape *3*,251
— îndepărtarea din saramura epuizată *5*,409
— purificarea gazelor reziduale cu... Brevet *1*,27
Microelectroforeza — aplicaţii *4*,330
Mesitilina — de înaltă puritate, Sardinia *10*,916
Metacrilat de metil — fabrică, Spania *4*,364; *9*,818
— un nou procedeu *6*,551
— monomer, fabricare *2*,175
Metan — derivaţii cloruraţi, fabrică, S.U.A *11*,1006
Meta-nitrobenzilidenfenilacetamida — studiu termochimic *1*,4
Metanol — catalizator pentru sinteză. Brevet *3*,244
— fabrică, Jugoslavia *9*,819
— îmbunătăţirea metodei de fabricare *2*,177
— o nouă fabrică, Olanda *9*,819
— un nou procedeu de obţinere *1*,83
Metilizobutilcetona — un nou procedeu de fabricare *12*,1104
Metil-*terţ*-butileter — un nou antidetonant *5*,456
Metoda grafică — determinarea concentraţiei a doi componenţi *9*,789
Metode de optimizare I *5*,448
II — interpolarea Lagrange *6*,543
III — multidimensionale *7*,633
IV *8*,724
Model matematic — al procesului de piroliză a hidrocarburilor uşoare *5*,380
— al unei instalaţii multietajate de evaporare *8*,689; *10*,863;
— comportarea unei coloane de termodifuziune *6*,483
— controlul unui schimbător de căldură *9*,775
— pentru scheme tehnologice complexe I *3*,207
— pentru scheme tehnologice complexe II *4*,317
Modelarea fenomenelor de mişcare în stratul fluidizat *7*,591
— fenomenelor de transfer *9*,771
— proceselor în sisteme solid-fluid *5*,411
— schemelor complexe *5*,421
Modelarea matematică — a bilanţurilor de energie electrică *11*,959
— a polarizării electrozilor de gaz *4*,304
Modele matematice — pentru reactoare catalitice cu strat fix *3*,257
Molibdaţi de cobalt — preparare. Brevet *4*,281
Molibden — complex cu izopropilnoradrenalina *8*,701
— reacţia cu 4-propionilpirogalol, studiu *5*,437
Monoetanolamina — determinare cantitativă *11*,995
Monomeri acrilici — adeziv pe bază de... Brevet *5*,436
Monoxime heteroaromatice — determinarea constantelor de disociere *1*,65

N

$Na_{22}(SiO_2.Al_2O_3)_{12}(NO_3)_{10}$ — compus de incluziune, stabilitatea termică *9*,805
Na^+ şi K^+ — determinarea urmelor din solvenţii organici *6*,535
α-naftol — alchilarea cu l-octenă *9*,751
Naftoli — derivaţi cu acţiune antioxidantă *4*,289
Negru de fum — instalaţie, Mexic *2*,178
Neoxazol — identificare prin cromatografie pe hîrtie *11*,994
Niacinamida — instalaţie S.U.A *1*,84
Nichel — electrod cu membrană lichidă pentru... *12*,1088
— procedeu de extracţie îmbunătăţit *1*,83
Nichel electrolitic — comportare electrochimică *6*,491
Nicotinamida — instalaţie, India *8*,732
Nisipuri bituminoase — valorificare, Canada *2*,178
p-nitroacetofenonoxima pură — preparare. Brevet *3*,256
o-nitroanilina — caracterizarea termodinamică a reacţiei de preparare *5*,394
Nitroglicerina — nou procedeu de fabricare *12*,1106
Nitroxileni — valorificare *8*,668
Nonalgin — medicament analgesic, instalaţie, Brazilia *7*,640
Normarea muncii — la descărcarea produselor petroliere *3*,253
Noutăţi în chimie *1*,64; *5*,376; 440, 447; *12*,
Noutăţi pe meridiane — conjunctura economică *1*,80; *2*,174; *3*,263; *4*,358; *5*,453; *6*,548; *7*,636; *8*,728; *9*,814; *10*,913; *11*,1001; *12*,1102
— cooperare-dezvoltare *1*,84; *2*,177; *3*,269; *4*,363; *5*,457; *6*,553; *7*,640; *8*,732; *9*,818; *10*,916; *11*,1005; *12*,1107

tehnico-ştiinţifice *1*,81; *2*,175; *3*,267; *4*,361; *5*,453; *6*,548; *7*,638 *8*,730; *9*,814; *10*,914; *11*,1004; *12*,1103
NO_X — un nou catalizator pentru recuperare *4*,362
Nylon — fabrică, Italia *6*,553

O

1-octena — alchilarea α-naftolului cu... *9*,751
Olefine — un nou procedeu de fabricare *6*,551
Olefine inferioare — dehidroaromatizarea oxidativă *2*,98
Oligomeri alchil-fenolformaldehidici — analiză cantitativă *2*,152
Oppenauer—reacţie de oxidare a steroizilor *11*,929
Orto-clorbenzilidenacetamida — studiu termochimic *1*,4
Orto-clorbenzilidenfenilacetamida — studiu termochimic *1*,4
Orto-nitrobenzilidenacetamida — studiu termochimic *1*,4
Ortoxilen — instalaţie R. P. Ungară *11*,1007
Osmiu — determinare spectrofotometrică *4*,338
Oţel — determinarea Si, P, Cr, Ni, Mo *8*,713
— fisurarea în medii cu H_2S *10*,879
— inhibarea fracturării în soluţii de HCl *6*,514
— îndepărtarea acoperirilor de Cu-Ni-Cr *10*,885
— prevenirea coroziunii *1*,81
— rezistenţa la coroziune în medii acide *9*,786
Oţel carbon — curăţirea instalaţiilor din... Brevet *10*,835
Oţel de mare rezistenţă mecanică—inhibitor de coroziune fisurantă pentru... *1*,49
Oxamida-procedeu et. litic de obţinere *12*,1104
— influenţe asupra fracturării *7*,603
Oxid de azot — producere în procesele difuzive de ardere *7*,585
Oxid de carbon — din sînge, determinare *2*,164
— separare şi purificare, procedeul Cosorb *1*,82; *2*,176
Oxid de etilenă — instalaţie R. P. Polonă *11*,1006
— instalaţie U.R.S.S *10*,916
Oxid de magneziu-obţinere din dolomită. Brevete *7*,598; *8*,656, 672
Oxid de magneziu pulbere — obţinere. Brevet *6*,518
Oxid de propilenă — un nou procedeu de fabricare *11*,1004
Oxigen — dozare cu senzori amperometrici *3*,245
Oxizi de azot — din gazele de evacuare, dozare *3*,228
— reactor pentru conversia catalitică a... *7*,629
— recuperare *5*,456
Oxizi de azot reziduali — noi procedee de absorbţie *1*,82
2-oxo-1,13-propan-tricarboxilat de sodiu — înlocuitor al tripolifosfatului în detergenţi *1*,84

P

Paladiu — din catalizatori, determinare *12*,1082
Pantotenat de calciu — instalaţie, Olanda *8*,732
d-pantotenat de calciu — instalaţie, S.U.A. *9*,819
p-clorbenziliden fenilacetamida — studiu termochimic *1*,4
Parafine — dehidroaromatizarea oxidativă *2*,98
n-parafine — mărirea capacităţii, Japonia *5*,457
p-nitrobenzilidenacetamida — studiu termochimic *1*,4
Paraxilen — de mare puritate, obţinere, R. P. Polonă *2*,180
Pămînturi rare — determinare prin spectrometrie de masă *7*,606
Peloid — extract — obţinere de soluţii injectabile. Brevet *1*,27
Pentasulfură de fosfor — instalaţie, Brazilia *8*,733
Perborat de sodiu — fabrică, Spania *6*,554
Perfecţionare profesională *1*,74; *2*,170; *4*,355; *5*,448; *6*,543; *7*,633; *8*,724; *9*,808; *10*,908; *11*,997; *12*,1097
Pesticid Kepone — efectul toxic al... *8*730
Pesticide — aspecte şi tendinţe *11*,1002
— condiţionare *12*,1038
— determinarea poluării apelor cu.... *4*,350
— determinarea substanţelor tensioactive anionice *12*,
— fabrici, America de Sud *1*,85
— instalaţie, Anglia *11*,1005
Petrochimie — complex Iran *4*,363
— complex, India *12*,1108
— complex, Malaezia *9*,818
— complex, Mexic *4*,365
— complex R. P. Chineză *4*,363; *12*,1110
— complex R. S. F. Jugoslavia *4*,363; *9*,821
— dezvoltare, R. S. F. Jugoslavia *7*,642
— documentare *1*,90; *3*,273; *4*,370; *5*,463; *8*,738; *10*,922; *12*,1115
— extindere, Portugalia *22*,1109
— noi fabrici, Norvegia *4*,365
— noi procedee *3*,268
Petrol — o nouă rafinărie, R.S.S. Turkmenă *2*,179
— rafinărie, Argentina *12*,1108
— rafinărie, Jamaica *4*,365
— rafinărie, Siria *4*,363
Pigmenţi ftalocianici — instalaţie Franţa *6*,553
Pigmenţi organici heterociclici — pentru mase plastice, obţinere. Brevet *4*,315
Pigmenţi tip Heliogen — fabrică R.F. Germania *12*, 1107
Pilă de combustie — amalgam de sodiu/oxigen *11*,945
Pilă Zn/KOH/O_2 — efectul variaţiei unor parametri asupra performanţelor *2*,123
Pile de combustie metanol/aer — automatizarea proceselor *1*,28
Pile de combustie reci — electrozi oxigen/aer pentru... *5*,402
Piridine — un nou procedeu catalitic *1*,83
Pirită — tratarea cenuşilor *12*, 1106
— zăcăminte Kenia *12*, 1108
Pirite calcinate-recuperare de Cu, Pb, Zn, metale nobile, instalaţie Spania *9*,818
Plastisoli — compoziţie pe bază de... Brevet *4*,340
Platina — determinarea osmiului în prezenţa... *4*,338
Plumb — săruri complexe, obţinere. Brevet *2*,146
Plumb şi zinc — instalaţie de sinterizare. R. P. Polonă *4*,365
Poliacetat de vinil — cu greutate moleculară mare, obţinere. Brevet *4*,337
Polibutilentereftalat — amestecuri stabile cu bis-fenolpolicarbonat *11*,1004
Policlorura de vinil — combinat R. P. Polonă *4*,363; *8*,732
— complex, R.D.G *11*,1006
— mărirea capacităţii, Australia *12*,1107
— purificare prin stripare *6*,552
Policlorura de vinil fosforilată — obţinere. Brevet *4*,345
Poliesteramide — obţinere. Brevet *10*,841
Polietilenă — compoziţie termoplastică stabilizată pe bază de... Brevet *11*,969
Polietilenă de joasă densitate — instalaţie, R.S. Cehoslovacă *11*,1007
Polietilenoxid — procedeu pentru stabilizare. Brevet *3*,262
Polietilentereftalat (PET) — determinarea grupelor terminale *2*,149
Poliseri — anorganici *3*,268
— transport în vrac, structură de protecţie a conteinerelor. Brevet *2*,151
Poliolefine — obţinerea unor compounduri de... Brevet *11*,932
Polioli — fabrică, Venezuela *11*,1005
Polipropilena — catalizator superior pentru fabricare *7*,640
— instalaţie, Argentina *7*,641
— instalaţie, U.R.S.S *5*,459
Polistiren — determinarea coeficientului de migrare a umidităţii *10*,858
Politetrafluoretilenă — filtre din... fabricare. Brevet *3*,222
Polizaharid — Rhodopol 23, instalaţie, Franţa *3*,269
Poluare — datorită motoarelor cu ardere internă, reducere *6*,519
— investiţii *6*,550
Poluarea apelor — metode enzimatice de determinare *4*,350
Potasiu — determinare volumetrică rapidă *7*,620
— mărirea capacităţii de producţie, U.R.S.S *2*,177
Pregnan-6-α-17-α-diol-3,20-diona — preparare. Brevet *6*,469
Procese catalitice în industria chimică *12*, 1017
Procese industriale — analiza statistică *12*,1097
Produs oftalmic — preparare. Brevet *6*,513
Produse chimice — pentru industria minieră, R. P. Polonă *9*,820
Procese chimice — acord R.F. Germania — R.P. Polonă *12*, 1109
Produse farmaceutice — fabrică, Nigeria *1*,85
— combinat, Algeria *12*, 1107
— instalaţie, Egipt *6*,554
— instalaţie, Spania *1*,85
— de sinteză, fabrică, Belgia *10*,917
Produse fitofarmaceutice — instalaţie, Anglia *5*,457
Produse industriale — protecţia climatică a ... *12*,1074
Produse petrochimice — variaţia preţurilor, influenţe *10*,913
— instalaţii Emador *12*,1108
Produse petroliere — metode moderne de analiză *1*,67
— rafinărie, R. P. Polonă *7*,641
— albe, determinarea sodiului *2*,147
Produşi organici bromuraţi — instalaţii S.U.A *8*.733
Prometazina — determinare spectrofotometrică *9*,806
— identificare *8*,723
Propilena — alchilarea pseudocumenului *1*,7
— instalaţii Olanda *12*, 1108
— valorificare, *12*,1103
Propilenoxid — epurarea biologică a apelor uzate de la prepararea... *1*,53
Propionaldehida — obţinere prin oxosinteză *6*,551
4-propionilpirogalol — reacţia cu Mo (VI) *5*,437
Proteine — din ape reziduale *1*,83
— noi absorbanţi pentru... *6*,550
— noutăţi în fabricarea prin biosinteză *5*,453
— prin biosinteză, U.R.S.S *8*,734
Proteine furajere — obţinere prin fermentaţie *1*,84
Proteine sintetice — fabrică, Finlanda *3*,269
Pseudocumen — alchilarea cu propilenă *1*,7
— conţinutul din benzinele de reformare catalitică *8*,661
— separare din benzinele de reformare catalitică *9*,754

R

Radiochimie — documentare *4*,367; *5*,461
Rafinărie de petrol — Algeria *11*,1006
— India *4*,363
Răşină schimbătoare de ioni (Lewatit HDS) *9*,817
Răşină epoxidică — cu rezistenţă termică superioară, R. P. Polonă *10*,919
Răşini epoxidice — dezvoltare, Australia *6*,554
Răşini poliesterice — dozarea cobaltului din... *6*,538
Răşini polivinilbutiralice (Butvar) — instalaţie S.U.A. *4*,365
Răşini schimbătoare de ioni — catalizarea descompunerii hidroperoxicumenului *7*,578
Răşini ureoformaldehidlfurfurilice obţinere. Brevet *12*,1081
Reactivi chimici — speciali, R. P. Polonă *9*,821
Reactoare catalitice — cu strat fix de catalizator *3*,257
Reactoare chimice — în sistem eterogen gaz-lichid *2*,170
— în sistem omogen *1*,74
Reactor — pentru temperaturi foarte ridicate *9*,817
Reacţii mixte — modelarea *12*, 1052
Reacţii redox de electrod — consideraţii privind cinetica *4*,310
Recenzii *1*,48, 93; *2*,169, 187; *3*,206, 275, 276; *4*,282, 303, 316, 366; *6*.526, 539, 542, 546, 555; *7*,572, 577, 595; *8*,706, 734; *9*,744, 807; *11*,950, 962; *12*, 1028, 1044, 1096
Recipiente cilindrice de presiune înaltă — efectul de fretare *12*,1064
Reziduuri — de la fabricarea amidonului din cartofi, tratare *9*,817
— energie electrică din... *5*,456
— tratare anaerobă *6*,550
Reziduuri chimice — instalaţie de prelucrare, Elveţia *11*,1005
Rezorcina — un nou procedeu de obţinere *10*,916
Rocă fosfatică — exploatare, Peru *4*,364
Roci fosfatice — zăcăminte în Iordania *7*,641
p-Rosanilină — CH_2O—SO_2 — încercări de reţinere prin schimb ionic *12*,1078
Rutil sintetic — procedee de obţinere *2*,109

S

Saramura epuizată — îndepărtarea mercurului *5*,409
Saramură — recuperarea energiei electrice cheltuite *11*,945
Săruri topite — procesul de descărcare a clorului în... *1*,15
Scheme tehnologice chimice complexe I şi II — determinarea numărului optim de stadii *3*,207; *4*,317
Schimbătoare de căldură — utilizarea calculatoarelor la proiectare *3*,215
— controlul prin model matematic *9*,775
Schimbător de căldură tubular — cu manta dublă *2*,138
Schimbători de ioni — utilizarea heteropolicompuşilor decawolframodiniobiosilicaţi organici ca... *10*,907
— fosforilaţi, obţinere. Brevet *4*,291
Scopolamina — determinare spectrofotometrică *1*,71
Scurte comunicări *7*,629; *8*,722; *9*,805; *10*,906; *11*,993; *12*,1095
Sedimentarea cu coagulant — factori care influenţează *6*,477
Senzori amperometrici — dozarea continuă a oxigenului *3*,245
Separator — pentru particule foarte mici *9*,817
„Shell Metal Extractant 529" — un nou solvent pentru metale *6*,553
Silice activă — procedeu de obţinere. Brevet *1*,19
Sinteze de inginerie chimică *1*,74; *2*,170; *5*,448; *8*,724
Sisteme complexe — aplicaţia programării mixte la optimizare *10*,869
— modelarea bilanţurilor de materiale şi energie *12*,1061
Sisteme disperse — calcularea fluxului de particule *8*,682
— dinamica *12*,1050
Sisteme solid-fluid — modelarea proceselor *5*,411
— transfer de masă şi de căldură în... *8*,685
Sistemul Fe—FeS — proprietăţi termodinamice *11*,951
Site pendulare — dinamica *6*,510; *11*,963

Soda amoniacală — echilibrul procesului de carbonatare *6*,499
Sodă caustică — evaporatoare cu efect multiplu, R. P. Polonă *11*,1006
— un nou procedeu de fabricare *7*,640
— uzină, Sri Lanka *4*,365
— electrolitică analiza exergetică comparativă a procedeelor de fabricaţie *1*,37
Soda electrolitică — progrese în tehnologia de fabricare *10*,914
Soda grea — fabrică, R. P. Polonă *1*,84
Sodiu — din catalizatori, determinare *12*,1082
— din produse petroliere albe, determinare *2*,147
Solvenţi organici — determinarea urmelor de Ca^{2+} *9*,799
— de înaltă puritate, determinarea urmelor de Na^+ şi K^+ *6*,535
Sorbitol — instalaţie mărită, S.U.A. *5*,457
Spectre electronice în UV — determinarea fenolilor din apele reziduale *10*,897
Spectrofotometrie de absorbţie atomică — determinarea Ag în zeoliţi artificiali *3*,231
— determinarea Pd şi Na din catalizatori *12*, . . .
— determinarea zincului *8*,704
Spectrofotometrie în IR — dozarea aciditătii de tip Lewis *1*,62
Spectrometrie de absorbţie în UV — determinarea benzenului, etilbenzenului şi stirenului din aer *4*,341
Spectrometria de masă — analiza impurităţilor din sticle *8*,707
— determinarea pământurilor rare *7*,606
— aplicaţii la analiza probelor geologice *10*,894
Spectroscopie de absorbţie în UV — determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri *7*,610
Spectroscopie de emisie atomică — determinarea sodiului *2*,147
Spectroscopie în IR — aplicaţii la folii de PET *2*,149
— determinarea grupelor metilol *2*,152
Spume poliuretanice — valorificarea deşeurilor de la fabricare *1*,84
Spumogen pentru stins incendii — preparare. Brevet *3*,194
Stearaţi metalici — instalaţie R.F.G. *4*,365
Steroizi — deshidratarea 17-hidroxisteroizilor din seria pregnanică *6*,467
Steroizi — oxidarea Oppenauer *11*,929
Sticlă — analiza impurităţilor *8*,707
Stiren — din atmosferă, determinare *4*,341
— polimerizare în suspensie. Brevet *12*, 1060
— tehnologie îmbunătăţită *5*,456
— un nou procedeu, U.R.S.S. *6*,551
Strat fluidizat — ecuaţii de mişcare specifice *11*,955
— modelarea fenomenelor de mişcare în. . . *7*,591; *12*,1055
Streptomicina — un nou derivat al. . . *8*,730
Strofantina — un nou derivat, obţinere. Brevet *9*,750
Substanţă hepato-protectoare — obţinere, Brevet *7*,619
Substanţe pure, semiconductori — documentare *1*,88; *4*,369; *5*,462; *7*,646; *10*,921; *11*,1011; *12*,1113
Substanţe tensioactive — efectul asupra inhibitorilor de coroziune *7*,631
— fenomene caracteristice soluţiilor neapoase *10*,831
Sulf — instalaţie de granulare, U.R.S.S. *7*,641
— instalaţie de recuperare, Canada *10*,916
— noi compuşi anorganici *1*,81
— noi procedee de fabricare *6*,550
Sulfametin — identificare prin cromatografie pe hîrtie *11*,994
Sulfat de aluminiu solid — fabricare. Brevet *6*,532
Sulfat de aluminiu — fabrică, India *2*,178
Sulfat de magneziu — din dolomită şi gips. Brevet *5*,408
5— subfonamida-2,3-indoladionatiosdmicarba zona — prpararea. Brevet *12*, 1109
Sulfonamide heterociclice — identificare *11*,994
Sulfoseleniură de cadmiu — pigmenţi de. . . prepararea. Brevet *6*,509
Superfosfat — stabilitate termică *7*,588; *8*,678
Superfosfat dublu — instalaţie, U.R.S.S. *5*,459
Superfosfat triplu — progrese în fabricare *6*,552
Suport catalitic stabilizat — obţinere. Brevet *6*,503
Suspensii concentrate — dinamica *7*,596

Ş

Şisturi bituminoase — obţinerea Al_2O_3 *6*,494; *8*,664
Şlam roşu — de la prepararea aluminei, sedimentare. Brevet *4*,309
Ştiri din întreprinderile chimice *6*,464, 476; *9*, . . .

T

Tehnologia chimică — preocupări actuale *1*,82
Terpolimer filabil — pe bază de acrilonitril, obţinere. Brevet *11*,969
1-*terţ*-butil-4-piperidona — condensarea cu *p*-dimetilaminobenzaldehida *7*,561
1-*terţ*-butil-3,5-bis-benziliden-4-piperidone — sinteza *4*,279
m-*terţ*-butilcumen — hidroperoxidarea *1*,11
p-*terţ*-butilcumen — hidroperoxidarea *1*,11
Tetraazaoctalene — căldura de combustie *2*,94
Tetraclorură de carbon — din reziduuri organice clorurate *1*,83
Tetrametilbenzidina — şi unii produşi de oxidare *4*,286
Titan — separare din nisipuri concentrate *9*,802; *12*,1093
— noi tehnologii de fabricare *1*,83
p-toluat de metil — amestec cu *p*-xilen, oxidare. Brevet *2*,101
Triazol — mărirea capacităţii, S.U.A. *10*,917
Triciclo[7.3.1.0^{2,7}] tridecani — studii *9*,741
Tricloracetat de sodiu — fabrică. Argentina *3*,269
Triclorura de fosfor — mărirea capacităţii, S.U.A. *10*,917
Triclorura de iod — combinaţiuni complexe, preparare. Brevet *7*,605
Triseteri — condensarea bis(clor-metil) eterului cu 4-benzilfenoxizi de Na *5*,373
Trihidroxietilizocianat — instalaţie, Franţa *4*,364
Trimetilhidrochinona — un nou procedeu de fabricare *12*,1105
Trioxid de crom — dizolvare. Brevet *6*,469
Trioxid de sulf — separare prin absorbţie, stoichiometria procesului *2*,118
Tris-(benzilfenil)fosfaţi — sinteza *12*,1023
Tris-(benzilfenil)fosfiţi — sinteza *12*,1023
Tris-2-hidroxietilizocianurat (THEIC) — instalaţie, R.F.G. *1*,85
Tutun — un înlocuitor pe bază de celuloză *1*,84

Ţ

Ţitei — conductă pentru transport, R. S. F. Jugoslavia *5*,458
— producţie, Tunisia *2*,178
— rafinării, Brazila *12*,1106
Ţitei sintetic — prin hidrogenarea cărbunilor *1*,84
— prin piroliza deşeurilor organice *1*,84

U

Ulei — protector pentru metale, R. P. Bulgaria *9*,820
Uleiuri lubrifiante — stabilitatea mecanică a aditivilor amelioratori *5*,388
UO_2^{2+} — determinare polarografică *11*,986
— dozarea absorbţiometrică *5*,441
Uraniu — recuperare din roci fosfatice *8*,730
— procedeu de îmbogăţire *12*,1106
Uree — aspecte tehnico-economice *3*,266
— instalaţii, Kuweit *2*,177
— instalaţie R.D.G. *5*,458
— procedeul Fisons de granulare *5*,455
Utilaj chimic — uzină, R. P. Polonă *4*,363
Utilaje chimice — dezvoltarea exportului, R. P. Polonă *10*,918

V

Vaporizări adiabate — aplicaţii la distilarea şi rectificarea amestecurilor *3*,210
Verde malachit substituit — combinaţii complexe cu Au(III) *4*,333
Vitamina E — instalaţie, S.U.A. *11*,1006

X

p-xilen — procedeu de oxidare. Brevet *2*,101
Xilina — valorificarea deşeului de nitroxileni *8*,668

Z

Zeoliţi artificiali — determinarea Ag reţinut *3*,231
Zinc — determinare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică *8*,704
Zirconiu — determinare cu Gelb Blau (MY/68) *10*,900
— separare din nisipuri concentrate *9*,802

Titlul cărţilor recenzate

— Absorbtion Spectra in the Infrared Region *7*,595
— Adhesives. Recent developments. *11*,970
— Analytical Applications of Complex Equilibria *9*,744
— Combaterea produşilor poluanţi emişi de motoarele autovehiculelor *4*,316
— Corrosion Inhibitors, Manufacture and Technology *11*,950
— Cromatografia pe gel permeabil. Noi domenii de aplicare *8*,734
— Flame Resistant Fabrics *4*,303
— Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
— Mangan. Teil C2. Verbindungen *4*,366
— Molybdän. Ergänzungsband. Teil Bl. Verbindungen *6*,526
— Perfluorhalogen-organo-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 3. Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut *7*,577
— Perfluorhalogen – organo-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 4. Verbrindungen mit Elementen der 1. bis 4. Hauptgruppe (ausser Kohlenstoff). *12*,1096
— Seltenelemente. Teil C2. Sc, Y, La und Lantanide *3*,276
— Transurane. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Bd. 20. Teil Dl. Chemie in Lösung *1*,93
— Transurane 2. Bd. 21. Teil D_2 *6*,542
— Uran. Ergänzungsband. Teil C3. Verbindungen *6*,555
— International Review of Scince, alicyclic compounds, *12*,1028
— Irradiation in Chemical Processes. Recent Developments *3*,206
— Kinetik der Elektrodenprocesse *8*,706
— Mecanisms of Hydrocarbon Reactions *4*,372
— Metal Based Lubricant Compositions *12*,1044
— Metode şi modele ale cercetării operaţionale III. *2*,169
— Non-Lead Antiknock Agents for Motor Fuels *6*,539
— Oil from Coal *7*,572
— Organic Semiconductors. Dark-and Photoconductivity of Organic Solids *2*,187
— Procedee intensive in operaţiile unitare de transfer *1*,48
— Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Science *3*,275
— Resources Recovery and Recycling Handbook of Industrial Wastes *9*,807
— The Fundamentals of Corrosion *4*,282
— Topics in Flavonoid Chemistry and Biochemistry. Proceedings of the Fourth Hungarian Bioflavonoid Symposium *6*,546
— Ureea and Ureea Phosphate Fertilizers *11*,962

Autori de cărţi recenzate

C.
Clifford W. Fowler *11*,962
D
Drew M. Henry *12*,1044
E.
Erdey — Grúz Tibor *8*,706
F.
Floarea Octavian *1*,48
G.
Gmelin *1*,93; *3*,276; *4*,366; *6*,526 542, 555; *7*,577, *12*,1096
H.
Henry-La-Bordère A. *2*,169
Herman Bernard S. *11*,970
I.
Inczédy J. *9*,744
J.
Jinescu Gheorghiţa *1*,48
K.
Kaufmann A. *2*,169
M.
Meier H. *2*,187
R.
Ranney M. W. *3*,206; *11*,950
Richardson Fr. W. *7*,572
S.
Scully J. C. *4*,282
Sittig Marshall *9*,807
U.
Uglea V. Const. *8*,734
V.
Vasilescu C. A. *4*,316
W.
Whitcomb M. Richard *6*,539
Williams Alec. *4*,303

Autorii brevetelor de invenție recenzate

A.

Aftalion Henriette *10*,862
Alexandrescu Mircea *12*,1109
Alexandri Alex. jr. *2*,134
Amălinei Iulia *5*,393, 401
Amăriuței Aurel *4*,337
Ambruș Ivan Petru *10*,862
Andrei Alex. *3*,222
Andrei Const. *2*,101
Andrieș Aurel *6*,513
Anghel Petra *4*,340
Anton Antoaneta *12*,1060
Apostolache Sebastian Vasile *10*,835
Apreotesei Viorel *5*,379
Artene Gheorghe *3*,250
Asandei Nicolae *8*,692
Ascher Andrei *6*,482
Aslan Romanița *11*,932
Aslan Vintilă *11*,932
Atanasiu Mircea *3*,244

B.

Bader Bernd Dietmar *4*,315
Baicu Tudorel *2*,134
Barbu Ana *10*,868
Barbu Gheorghe *3*,201
Bartic Neculai *10*,846
Bazavan Eugen *5*,387
Bărbulescu Nicolae *4*,354
Bătăturescu Dim. Romeo *1*,57
Begheceanu Marius *5*,436
Benedek Istvan *8*,692
Blejoiu Șerban Ioan *2*,157; *3*,250
Boari Teodor *2*,97
Bodor Nicolae Ștefan *6*,469
Boghină Const. *5*,393; 401
Bostan Marcel *7*,605
Boțocan Nicolae *10*,868
Brătulescu Ortensia *4*,340
Brînzei Ioana *3*,262
Brumă Maria *10*,873
Busaș Anton *1*,14

C.

Calotă Elisabeta *11*,936
Carpov Adrian *4*,309
Ceaușu Octavian *6*,482
Ceianu Mihai *11*,936
Chira Romeo Iosif St. *3*,194
Ciobanu Nicolae *5*,393; 401
Ciort Vasile *1*,40
Ciurdaru Gheorghe *3*,194
Cojocaru Minodor *11*,932
Constantinescu Mihai *10*,873
Corciovei Mircea *3*,201; *5*,432
Corobea Mihai *4*,337
Costea Marian *11*,969
Coțoagă Augustin *5*,432
Craiu Corneliu *7*,590
Crețu Adela *12*,1060
Crețu Steliana *8*,684
Crișan Teodor *12*,1060
Cruceanu Ioan *11*,932
Crusos Amalia *11*,969
Cseky Irina *6*,482
Cucu Janeta *12*,1060
Cucu Viorica Sofia *1*,40

D.

Dan Emil *4*,337
Deică Dumitru *1*,19
Deneș Viorica *3*,194
Despa Ștefan *1*,40
Dicoi Ovidiu *12*,1060
Dimonie Mihai *4*,337
Dimonie Victoria *3*,262
Dinu Ion Nistor *4*,354 (*4*,354)
Dobrescu Const. *10*,868
Dodon Vladimir *10*,841
Donescu Dan *3*,262
Dorneanu Aurel *2*,97
Duca Mihai *12*,1109
Dumitrache Mircea *9*,750
Dumitrescu Nicolae *5*,379

E.

Eliu Victor *4*,299
Enăchescu Martha Viorica *10*,901
Ene Eugen *10*,901

F.

Farcaș Ioan *1*,40
Făgărășanu Cornel *1*,14; *3*,244
Fărcășan Marcela Voichița *3*,194
Feldman Dorel *11*,969
Fey Ludovic *3*,256
Fordea Cristina *3*,244

G.

Georgescu Maria *8*,684
Georgescu Rodica *2*,134
Gîlea Horațiu *10*,846
Gocan Simion *4*,309
Goia Moise *5*,379
Goldenberg Neuman *4*,343
Grigorescu Andrei *11*,932
Grigorescu Emanoil *9*,750; *12*,1109
Grigorescu Ion *1*,27
Grigoriu Cornelia *12*,1060
Grigoriu Doru *1*,40
Gros Iosif *12*,1081
Groze Aurelia *11*,936

H.

Hädrich Ingebor *7*,619
Hăulică Ion *9*,750
Herdt Raymund *3*,256
Herșcovici Justin *10*,901
Hintea Elena *3*,256
Hints Mikloș Elod *7*,598
Hobincă Vasile *12*,1060
Hodișan Teodor *4*,309
Hogea Ion *8*,684
Hopîrtan Eugen *5*,408; *8*,656
Hrițcu Olivian *10*,846
Hubcă Gheorghe *4*,337

I.

Iacob Carmen *5*,393
Iacob Nicoleta *1*,27
Ionescu Alex. *3*,194
Ionescu Anca *6*,513
Ionescu Neculai *6*,482
Ionescu Stoian Elena *6*,513
Ionescu Șerban *1*,40
Iordache Alina *1*,27
Iordache Gheorghe *1*,70; *10*,901

K.

Kalmuțchi George *1*,70; *4*,281
Kalmuțchi Venera *1*,70
Karunczi Ludovic *7*,590
Kiss Ștefan *5*,408; *8*,656, 672
Klang Marcel *3*,194
Kucinschi Victor *5*,393

L.

Lamatic Cleopatra *1*,27
Lazăr Aurel *1*,19; *5*,408; *8*,656, 672
Lazăr Ioan *11*,936
Lencu Victor *3*,194
Liteanu Candin *4*,309
Lucaciu Ileana Maria *6*,509
Lupan Ștefan *1*,19

M.

Man Emil *6*,518
Mancaș Gheorghe *12*,1060
Mandric Gheorghe *10*,873
Manea Gheorghe *2*,151; *11*,969
Manea Ștefan *6*,513
Mantsch Ottmar Carol *6*,469; *12*,1077
Mareș Emilia *3*.194
Martin Ion *5*,379
Mayer Hugo *11*,932
Măciucă Gheorghe *5*,401
Mărculescu Bogdan *5*,393, 401
Melian Emil Ioan *2*,101
Meroiu Eufrosin S. A. *10*,901
Mihăiescu Dan *10*,896
Mihăilescu Gheorghe *7*,619
Mihăiță Doru *3*,262; *5*,432; *8*,684; *11*,969
Mihăiță Steliana *2*,101
Mitran Vasilica *4*,309
Miu Ion *3*,250
Mînăscurtă Vasile *5*,408; *8*,656
Moisă Const. *10*,896
Moise Ștefan *10*,868
Moldoveanu Ion *10*,846
Morar Aurelia *6*,518
Morariu Ilie *5*,379
Munteanu Dan *11*,932
Munteanu Mariana *3*,262
Munteanu Veniamin *11*,932
Mureșan Ștefan *2*,101
Mureșan Valentin *3*,256
Murgescu Constanța *12*,1109
Mușat Teodora *10*,901

N.

Nan Francisc *5*,436
Narti Dumitru *1*,27
Nașcu Horea *4*,309
Neamțu Gabriela *10*,873
Negru Ion *5*,401
Nemeș Letiția *1*,19
Neuhaus Francisc *6*,482
Nichituș Const. *3*,194
Nicolescu Ioan *3*,244
Nicolescu Ion Vasile *6*,503
Nicula Paul *5*,379
Nistor Dumitru *5*,432
Nițelea Ion *5*,387; *7*,619
Novac Silvia *5*,436
Nuță Violeta *11*,969

O.

Obogeanu Ilie *4*,337
Oltea Voicu *5*,387
Oprescu Cristian *4*,337
Ortenberg Emil *3*,256

P.

Paczai Vasile *8*,672
Panaitescu Maria Magdalena *8*,721
Părăușeanu Victor, *5*,432; *8*,684
Pecie Ion *12*,1060
Percec Elena Simona *4*,291, 309, 345
Peteu Ioan *1*,19
Petrariu Ioan *4*,291
Petre Const. *10*,841
Petre Ruxandra *5*,379
Petrovanu Magda *2*,130
Pfeilschmidt Francisc *6*,482
Pilea Valeriu *5*,387
Poinescu Ignat *4*,291
Polizu Alex. *3*,239
Pop Grigore *3*,201; *10*,901
Pop Ioan *2*,101; *11*,932
Pop Victor Iosif *1*,40
Popa Const. *3*,239
Popa Oliviu *2*,97, 157; *3*,250
Popescu Aritina *11*,936
Popescu Aurelian *10*,868
Popescu Cristina *3*,239
Popescu Florin Neculai *4*,291, 309, 345
Preda Const. *2*,97
Preoteasa Marcela Florentina *4*,329
Pușcașu Maria Adelaida *8*,721

R.

Racaru Geta *10*,873
Radovici Romeo *10*,896
Raduly Bake-Lajos *8*,721
Rez Teodor *5*,401
Rizescu Elena *8*,684
Robu Const. *4*,340
Rogoz Justin *2*,97; *4*,337
Romula Neculai *10*,896
Roncea Const. *5*,432
Rucinschi Eugenia *2*,130; *7*,584
Russe Emil Radu *6*,503
Rusu Flavian *10*,846
Rusu Mihai *3*,256

S.

Sassu Silviu *4*,349
Scheianu Ion *10*,841
Schenfeld Gitta *4*,340
Schulz Paul *7*,590
Selmiciu Iosif *9*,750; *12*,1109
Sever Serban *1*,14
Simionescu Cristofor *8*,692; *10*,841
Simionovici Ruxandra *10*,862
Sipoș Sara *3*,244
Sirchis Iosif *12*,1060
Solomovici Erika *4*,343
Stan Viorica *10*,896
Stenzel Jurgen *12*,1081
Strusievici Constanța Maria *6*,509
Suciu Ion *5*,408; *6*,518; *7*,598; *8*,656
Surpățeanu Gheorghe *7*,584

Ș.

Șerban Victoria *2*,146; *3*,256
Ștefănescu Eugenia *2*,130

T.

Tamaș Victoria *10*,862
Tarpo Elena *1*,40
Tăcutu Eric *8*,721
Teodorescu Mircea *7*,619
Teodorescu Valeria *1*,70
Theil Ingeborg *10*,841
Timar Magdalena *7*,619
Tincul Ioan *11*,932
Tolan Mircea *3*,201
Toma Ghe. Alex. Octavian *6*,469
Tomescu Margareta *8*,684
Tomescu Victoria *8*,684
Tomuș Petru *3*,256
Tudorache Iordan *8*,721

U.

Uliciuc Silvia *10*,896
Ungureanu Costică *11*,969
Urseanu Florian Arghir *4*,329
Urziceanu Gheorghe *2*,157

V.

Vaisbuch Bernard *3*,239
Vasilescu Sorin Dan *5*,393, 401
Veza Lucia Mihaela *10*,862
Vintilă Rodica *4*,329
Vitcă Voichița Irodița *8*,721
Vîlceanu Radu *4*,299; *7*,590
Vlad Gheorghe *6*,532
Voicu Gheorghe *2*,101
Votnar Ioan *9*,770

W.

Wexler Teodor *2*,146; *3*,256

Z.

Zaharia Natalia *5*,387
Zamfir Marian *10*,841
Zugrăvescu Ion *2*,130; *7*,584

the industrial central for refineries and petrochemistry

PLOIEȘTI · BRAZI — ROMANIA

The technical level of the twelve refineries and petrochemical complexes co-ordinated by this Central, the high quality of the products — on a par with similar products of the international market — and the suppleness shown in trade relations with foreign customers have attracted a large number of inquiries for export.

We promptly offer to supply for export through our two Foreign Trade Companies PETROLEXPORT and CHIMIMPORTEXPORT which are handling our export commitments the following products:

PETROLEUM PRODUCTS

High Grade Fuels:

- Motor gasoline, RON 90 and RON 98 grades
- Diesel oils
- Turbo-jet fuels

Low sulphur content petroleum coke

Bitumen

Paraffin

Lubricating oils and greases:

- Motor oils
- Gear EP oils for automatic driven and industrial equipment
- High quality turbine oils
- Hydraulic oils
- Textile oils (spindle)
- Cylinder oils
- Transformer oils
- Metal processing oils
- Lithium greases
- Vaseline, pharmaceutical grade

Aromatics:

- Benzene
- Toluene
- Xylenes (ortho-, meta- and para-)
- Ethyl-benzene

PETROCHEMICAL PRODUCTS

Phthalic anhydride
Maleic anhydride
Phenol
Acetone
Dimethylterephthalate
Choline chloride
Carbon black
Synthetic rubber SBR
Polystyrene
Polyvinylchloride
High pressure and low pressure polyethylene
Formic acid
Oxalic acid
Plasticizers
Insecticides and fungicides
Solvents
Acrylonitrile
Caustic soda
Ethanolamines
Alkylamines
Butyl acetate
Sodium acetate
Charcoal
Fatty alcohols
Perchlorovinyl
Aluminium chloride

The products of our Central are exported in more than 80 countries of Europe, Asia, Africa, and America, and trade relations are held with about 200 companies from all over the world.

Telephone: 2 04 00

Telex: 019 234, 019 325

industrial central for chemical fertilizers

CRAIOVA—ROMANIA

Produces and delivers by its units

COMPRESSED AND CONDENSED GAS

liquid and compressed oxygen, liquid and compressed nitrogen, liquid carbon dioxide, liquid sulphur dioxide, argon

ACIDS

nitric acid, technical synthetic acetic acid, sulphonic benzene acid, hexasilicofluoric acid, zootechnical nicotinic acid, vitriolic acid, vitriol oil, battery oil, sulpho nitric acids

BASES

liquid ammonia, ammonia solution 25%

SALTS

technical ammonium nitrate, sodium nitrate – technical and food grade, technical sodium nitrite, zinc nitrate, ammonium bicarbonate – technical and food grade, lean materials, diammonium phosphate, disodic phosphate, monopotassium phosphate, trisodium phosphate, potassium and sodium pyrosulphites; ammonium, sodium and hydrazine sulphates; sodium sulphite; aluminium fluoride, sodium silicofluoride, sodium hexametaphosphate; neutral sodium pyrophosphate; degreasing and phosphating salt; superphosphate for the food industry

MINERAL FERTILIZERS

ammonium nitrate; calcium ammonium nitrate; complex liquid fertilizers; dressed fertilizers, organo-mineral fertilizers, complex granulated fertilizers, calcium ammonium nitrate, ordinary and concentrated superphosphate; urea

PIGMENTS

ultramarine blue, zinc oxide

PRODUCTS FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY

vinyl acetate monomer, acetic and formic aldehyde, aniline, benzene nitrocompounds: metadinitrobenzene, mono nitro-ethylenebenzene, nitrobenzene; toluene nitrocompounds: *o*-nitrotoluene, *p*-nitrotoluene, dinitrotoluene; α-nitronaphthalene; nitrocellulose; nitroglycerine; hexamethylenetetramine, hydrazine hydrate, phenol

ORGANIC SOLVENTS

butyl and methyl acetates; synthesis methanol: technical synthesis *n*-butanol

PHOTOSENSITIVE MATERIALS

photo paper

PLASTICS AND SYNTHETIC RESINS

aminoplast; celluloid, bakelite, fenocord; fenoplast C; fugolag, novolac, polyvinyl acetate, plastified and non plastified assortments, polyvinyl alcohol; resol; phenol-formaldehyde adhesives; urea-formaldehyde adhesives; furan resins and hardeners, phenol resins; plastified phenol-formaldehyde resin; highly acid and highly basic ion exchangers, slightly acid ion exchangers.

PRODUCTS FOR THE PHARMACEUTIC INDUSTRY

pharmaceutical nicotinic acid, isonicotinic acid, alpha-picolin, methyl-ethyl-pyridine, paraldehyde, technical urea

CATALYSTS

for ammonia synthesis, carbon oxide conversion, methan conversion, gas desulphurization, sulphur dioxide oxidation, vinyl acetate synthesis, crotonaldehyde hydrogenation, petroleum products hydrofining, hydrodesulphurization of petroleum distilates, ethylene oxidation

VARIOUS PRODUCTS

phosphatic emulsifiers for molten cheese; impermeabilizing agents and quick "calora" cement hardeners, thermorigid pressed articles, nitrox 14 – insecticide, sodium hydroxy methan sulphinate – textile aid; blasting powders

The products are exported by

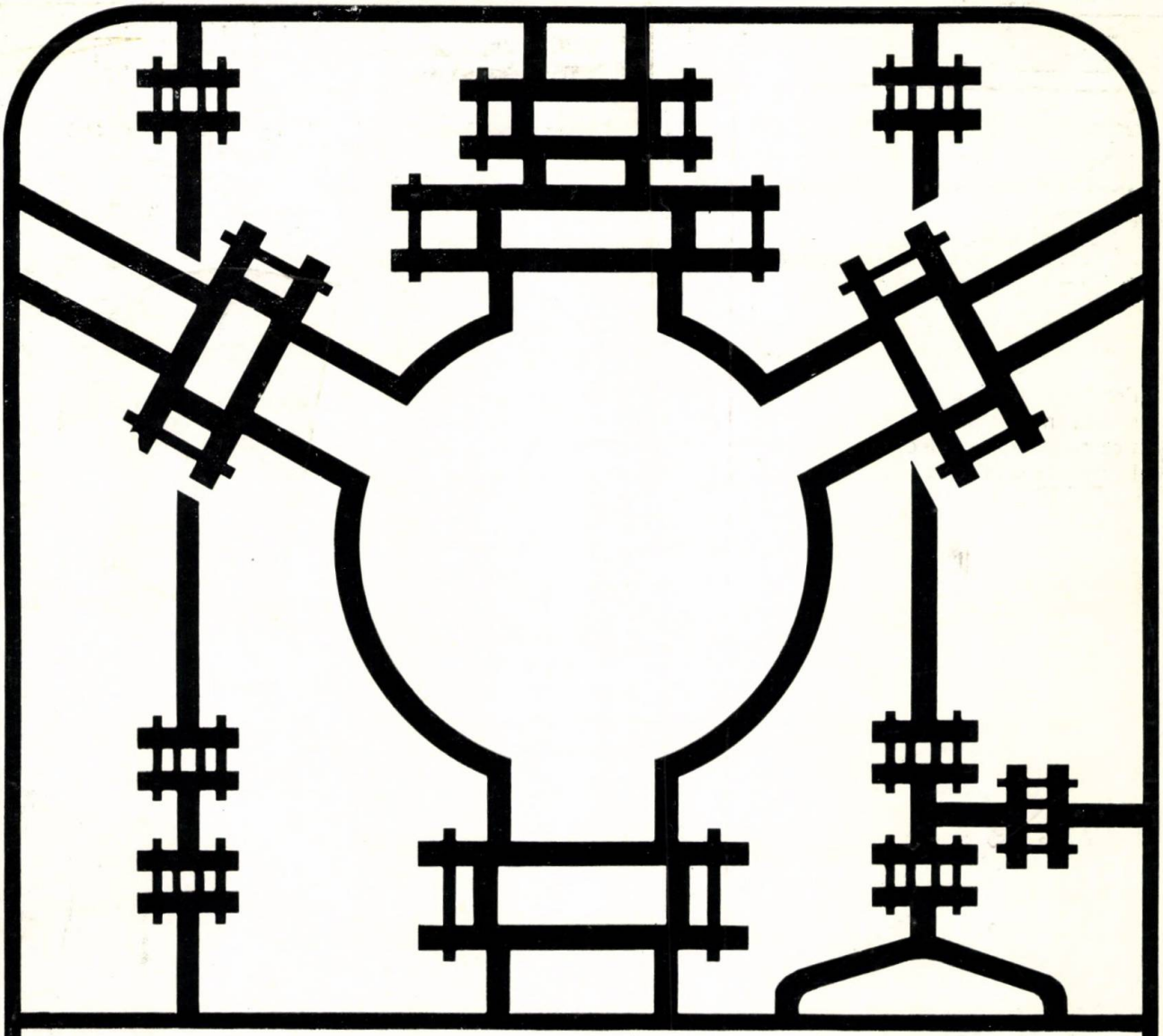
D A N U B I A N A

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

202 A, Spl. Independenței; Telephone: 495060

Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R

P.O.B.: 3250; Cables: DANAZ-R



RASOTHERM®

JENAer GLAS
SCHOTT & GEN. JENA

Calitatea și economicitatea instalațiilor noastre tehnice se bucură de cele mai bune aprecieri.

Însușirile chimice și tehnice deosebite ale sticlei borosilicat RASOTHERM® au fost demonstrate printr-o îndelungată utilizare în industria chimică, farmaceutică, alimentară precum și în domeniul sanitar.

De asemenea, sticla borosilicat RASOTHERM® poate înlocui valoroasele oțeluri speciale și diferite metale neferoase.

Firma noastră proiectează, livrează și montează instalații tehnice cu marca RASOTHERM® pentru aproape toate procedeele tehnice de profil cît și pentru producția continuă de serie mare.

VEB JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN. JENA

La Tîrgul Internațional de la Leipzig
(ediția din martie și septembrie)
Städtisches Kaufhaus

Glas Keramik

Glas Keramik

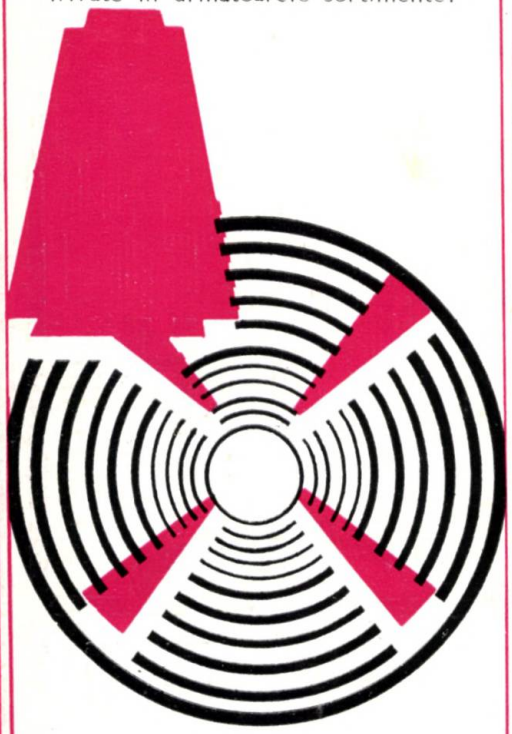
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik · DDR - 108 Berlin

PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

by its Advertising and Publicity Department, organizes all over the country, on behalf of foreign firms, symposia, conferences and technical weeks, press conferences, meetings of Romanian specialists with foreign firms' representatives, specialist firm and branch exhibitions, exhibitions with multi-national participation for the documentation of the Romanian importers, fashion shows, technical demonstrations in plants and factories, Direct-Mail drives, road and street billposting, releases of films, various tastings, publicity by means of press, radio, TV and cinema, cocktails and publicity receptions, translations, multiplications and various types of printed materials.

publicom

BUCHAREST—ROMANIA; 22, Nicolae Bălcescu Blvd., sector 1. Telex 11374 CAMROM, Cables: PUBLICOM—Bucharest. Telephone: 14.75.35 P.O.B.: 875.

ROMANIAN TYRE INDUSTRY

The Industrial Central for Rubber and Plastics Processing—Bucharest

produces and delivers to export tyres under the
"VICTORIA" and "DANUBIANA"
trade-marks:

- conventional tyres for motor-cars
- radial tyres for motor-cars, textile/textile and textile/metal
- conventional tyres for trucks
- radial tyres for trucks, textile/metal and all steel
- tyres for trucks and agricultural machines
- tyres for plant transport means

The products are exported through **DANUBIANA** Specialized Foreign Trade Company

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.60 • Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ R • P.O.B.: 3250 • Cables: DANAZ R • Bucharest — ROMANIA